

いわき明星大学審査論文（博士）

**Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の自動車用キャパシタハイブリッド型  
鉛蓄電池の正極格子への応用に関する研究**

古河電池株式会社  
経営戦略企画室  
UB 事業化部

2014 年 3 月

古川 淳

## 要 約

自動車用鉛蓄電池の正極格子合金は、1980 年代にメンテナンスフリー性の向上に端を発して Pb-Sb-As 合金から Pb-Ca-Sn 合金に切り替わった。更に、1990 年代に入り、北米で自動車のエンジンルーム内の高温・過充電環境に対する鉛蓄電池の耐久性の向上が強く求められ、米国で微量の Ag の添加による Pb-Ca-Sn 合金の改良が飛躍的に進み、欧米で普及した。また、1990 年代後半から、高価な Ag に代わる添加元素として Ba が検討されたが、耐食性と機械的特性の両立がなされず、実用化には至らなかった。一方、我々は 1999 年から鉛精練メーカーと共同で、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金 (C21 合金) の開発を開始し、2002 年に実用化に成功した。C21 合金は、2002 年 10 月発売のゴールドシリーズ以来 10 年以上にわたり、当社最上位機種種の鉛蓄電池に採用されている。また、海外の大手鉛蓄電池メーカーなどにライセンスを供与している。これは、C21 合金が優れた耐食性と耐グロース性を併せ持ち、国内はもちろん、北米やアジアなどの高温地域において、自動車用鉛蓄電池の耐久性に対する厳しい要求に応えられるためである。

しかし、Ba が添加された Pb-Ca-Sn 合金では、Ba の添加が Pb-Ca-Sn 合金の機械的性質や電気化学的特性に及ぼす影響について不明な点が多い。更に、Ba 添加による Pb-Ca-Sn 合金の強化機構も明らかになっていない。

そこで本研究では、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の優れた耐食性と耐グロース性の発現理由を、時効硬化による機械的特性の変化と電子顕微鏡を用いた微細組織の観察による強化機構の検討、並びに電気化学的測定による耐食性の検討から明らかにした。また、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金を自動車用鉛蓄電池の正極格子に応用して、優れた耐久性を実証した。更に本研究では、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金を、鉛蓄電池の性能を格段に向上する、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の正極格子に応用した。そして、この電池を Ni-MH 電池に代えてハイブリッド車に搭載し、英国のテストコースで実車試験を行なった。その結果、Ni-MH 電池を搭載した場合と同等で、鉛蓄電池では世界記録となる 16 万 km を走破し、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の並外れた耐久性を実証した。

# Summary

## **Study on the Application of Ba-Added Pb-Ca-Sn Alloy to Positive Grids of the Automobile Capacitor-Hybrid Type Lead-Acid Battery**

**Jun Furukawa**

**UltraBattery Commercialization Department**

**Corporate Planning and Strategy Division**

**The Furukawa Battery Co., Ltd.**

In the 1980s, Pb-Sb-As positive grid alloy for automobile lead-acid batteries had been replaced by Pb-Ca-Sn alloy as a result of an intention to improve the maintenance-free performance. Entering the 1990s, due to a strong demand in North America for an improvement in the durability of lead-acid batteries against high-temperature and overcharge environments under the hood, Pb-Ca-Sn alloy had undergone a breakthrough improvement of a small amount of Ag addition in the United States, and become popular in Europe and the United States. Further, in the late 1990s, the use of Ba had been explored as an additive element substitute for Ag, a costly material, but not put into practical applications due to incompatibility between corrosion resistance and mechanical characteristics. On the other hand, we had started in 1999 the development of Ba-added Pb-Ca-Sn alloy (C21 alloy) in cooperation with a lead smelting/refining company and successfully put it into practical use in 2002. C21 alloy has been employed in our top-of-the-line lead-acid batteries for over the past 10 years since the Gold series had been released in October, 2002. We also licensed it to major overseas lead-acid battery suppliers. This is for the reason that C21 alloy has high corrosion resistance as well as high growth resistance, and can meet exact requirements on the durability of automobile lead-acid batteries not only in Japan but also in North America and Asia and other hot regions.

However, Ba-added Pb-Ca-Sn alloy is still largely unclear about the impact

of Ba addition on the mechanical properties and the electrochemical characteristics of Pb-Ca-Sn alloy. Further, the mechanism of strengthening of Pb-Ca-Sn alloy by Ba addition has not been clarified.

In this study, we have examined the strengthening mechanism through observation of the change in the mechanical characteristics due to age hardening and the microstructure using an electron microscope as well as examined the corrosion resistance through electrochemical measurements to clarify the reason why Ba-added Pb-Ca-Sn alloy has high corrosion resistance and high growth resistance. Applying Ba-added Pb-Ca-Sn alloy to positive grids of automobile lead-acid batteries, we have also demonstrated its high corrosion resistance. In this study, we have further applied Ba-added Pb-Ca-Sn alloy to positive grids of the capacitor-hybrid type lead-acid battery, which shows a significantly improved performance. We have then installed the battery in a hybrid electric vehicle as a Ni-MH battery substitute and performed a vehicle demonstration at the proving ground in UK. As a result, the vehicle achieved a mileage of 160k km, which is comparable to the case of Ni-MH batteries, breaking the lead-acid battery's world record and demonstrating that Ba-added Pb-Ca-Sn alloy has exceptional durability.



# 目 次

<b>第 1 章 緒 言</b>	<b>1</b>
1.1 自動車用鉛蓄電池の概要	1
1.2 鉛蓄電池の原理	2
1.2.1 鉛蓄電池の放電反応	2
1.2.2 鉛蓄電池の充電反応	2
1.2.3 鉛蓄電池の起電力	3
1.3 自動車用鉛蓄電池の構造、製造方法と種類	4
1.3.1 自動車用鉛蓄電池の構造	4
1.3.2 自動車用鉛蓄電池の製造方法	6
1.3.3 メンテナンスフリーバッテリー	7
1.3.4 制御弁式鉛蓄電池	8
1.4 自動車用鉛蓄電池の充放電特性	9
1.5 自動車用鉛蓄電池の劣化モードと劣化抑制策	11
1.5.1 正極活物質と格子界面の不動態化（早期容量低下-1）	11
1.5.2 正極活物質の軟化・脱落（早期容量低下-2）	12
1.5.3 新しいタイプの負極サルフェーション（早期容量低下-3）	13
1.5.4 正極格子の腐食と伸び（グロース）	14
1.6 アイドリングストップ車とマイクロ・ハイブリッド車用鉛蓄電池	14
1.7 研究の目的	16
 <b>第 2 章 Pb-Ca-Sn 合金の機械的性質に及ぼす Ba 添加の影響</b>	 <b>17</b>
2.1 緒言	17
2.2 実験	18
2.2.1 合金試料	18
2.2.2 溶体化処理	18
2.2.3 時効処理	19
2.2.4 硬さ測定	20
2.2.5 透過型電子顕微鏡による微細組織観察	20

2.2.6	ダイナミック超微小硬度測定	21
2.3	結果と考察	23
2.3.1	光学顕微鏡による組織観察	23
2.3.1.1	鑄造まま材	23
2.3.1.2	溶体化処理による微細組織の変化	24
2.3.2	時効硬化挙動に及ぼす時効条件の影響	27
2.3.2.1	自然時効処理による時効硬化挙動	27
2.3.2.2	二段時効による時効硬化挙動	31
2.3.3	微細組織に及ぼす自然時効処理の影響	37
2.3.4	微小領域の硬さに及ぼす時効処理の影響	38
2.3.4.1	鑄造まま材と溶体化処理材の超微小硬度測定	38
2.3.4.2	自然時効及び人工時効処理による超微小硬度の変化	40
2.3.4.3	二段時効処理による超微小硬度の変化	44
2.4	本章のまとめ	46
<b>第3章</b>	<b>Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の機械的性質に及ぼす圧延の影響</b>	<b>47</b>
3.1	緒言	47
3.2	実験	48
3.2.1	試料	48
3.2.2	光学顕微鏡による組織観察	48
3.2.3	X線回折	49
3.2.4	硬さ測定	49
3.2.5	引張試験	50
3.3	結果と考察	51
3.3.1	微細組織と圧下率の関係	51
3.3.2	X線回折による圧延集合組織の解析	53
3.3.3	溶体化処理による微細組織の変化と再結晶集合組織の解析	60
3.3.4	冷間圧延材の時効硬化挙動	68
3.3.5	冷間圧延材の機械的性質	75
3.3.6	温間圧延材の微細組織と集合組織の解析	78

3.3.7	温間圧延材の時効硬化挙動	81
3.3.8	温間圧延材の機械的性質	86
3.4	本章のまとめ	90
<b>第4章</b>	<b>Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の電子顕微鏡を用いた微細組織観察 による強化機構の検討</b>	<b>91</b>
4.1	緒言	91
4.2	実験	92
4.2.1	合金試料	92
4.2.2	TEM 観察用試料	92
4.3	TEM 観察による強化機構の検討	93
4.3.1	抽出レプリカによる析出物の観察	93
4.3.2	薄膜試料による微細組織の観察	95
4.3.3	引張試験片の破断部の微細組織	99
4.3.4	微細組織に及ぼす時効処理の影響	101
4.4	微細組織観察による圧延材の再結晶挙動の検討	105
4.4.1	圧延試料	106
4.4.2	圧延による微細組織の変化	106
4.5	本章のまとめ	113
<b>第5章</b>	<b>Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の電気化学的特性と自動車用従来型 鉛蓄電池による評価</b>	<b>115</b>
5.1	緒言	115
5.2	実験	116
5.2.1	合金試料	116
5.2.2	合金の物理的性質	117
5.2.3	合金の電気化学的性質の評価	117
5.2.4	合金の実用的な機械的性質の評価	117
5.2.4.1	引張試験	118
5.2.4.2	クリープ試験	118

5.2.5	自動車用従来型鉛蓄電池による評価	118
5.2.5.1	JIS 軽負荷寿命試験	118
5.2.5.2	タクシー実車試験	118
5.2.5.3	PSOC (Partial State of Charge) サイクル寿命試験	119
5.3	結果と考察	119
5.3.1	合金の物理的性質	119
5.3.2	合金の電気化学的評価	119
5.3.2.1	腐食試験	119
5.3.2.2	二段時効処理が耐食性に及ぼす影響	122
5.3.3	合金の実用的な機械的性質の評価	123
5.3.3.1	引張試験	123
5.3.3.2	クリープ試験	124
5.3.4	自動車用従来型鉛蓄電池による評価	124
5.3.4.1	JIS 軽負荷寿命試験	124
5.3.4.2	タクシー実車試験	128
5.3.4.3	PSOC サイクル寿命試験	129
5.4	C21 合金の採用例	130
5.5	本章のまとめ	131

<b>第 6 章</b>	<b>Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の自動車用キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池への応用</b>	<b>133</b>
6.1	緒言	133
6.2	制御弁式キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池	135
6.2.1	プロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の初期性能	135
6.2.1.1	容量試験	135
6.2.1.2	入力及び出力特性	137
6.2.2	サイクル寿命特性について	139
6.2.2.1	42 V プロファイル	139
6.2.2.2	EUCAR (European Council for Automotive R&D) パワーアシストプロファイル	140

6.2.2.3	RHOLAB (A Reliable, Highly Optimized, Lead-Acid Battery for Affordable HEVs – A Foresight Vehicle Project) プロファイル	142
6.2.2.4	144 V モジュールによるベンチ寿命試験	144
6.2.3	ホンダ・インサイト HEV によるキャパシタハイブリッド型 鉛蓄電池パックのフィールド実車試験	146
6.3	液式キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池	151
6.3.1	初期性能	151
6.3.2	寿命試験	152
6.3.2.1	EUCAR プロファイル	152
6.3.2.2	PSOC 簡易パターンプロファイル	153
6.4	本章のまとめ	154
第 7 章 結 論		157
参考文献		163
関連論文		167
謝 辞		177

# 第 1 章 緒 言

## 1.1 自動車用鉛蓄電池の概要

鉛蓄電池は 1859 年にプランテによって発明され、その優れた実用性から 150 年を経た現在も自動車用はもちろん、産業用としても非常用電源や電動フォークリフトなどの電動車両分野で広く用いられ、更に太陽光発電など再生可能エネルギーを利用したマイクログリッドの負荷平準化や系統連携のための蓄電など、地球温暖化防止に向けた取り組みでも利用が期待されている。特に自動車用は、エンジンルーム内の高温環境における耐久性、低温始動性能、低コストにより不動の地位を得てきた。

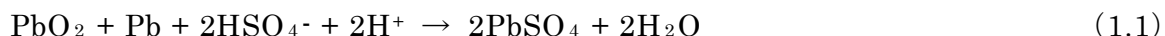
内燃機関を用いた自動車に鉛蓄電池が使用されるようになったのは 1920 年頃であり、電気自動車よりも 20 年ほど後である。この頃の自動車は電気装置が少なく、電気負荷は始動装置 (Starting system)、照明装置 (Lighting system) と点火装置 (Ignition system) 程度であったため、自動車電源電圧は現在の半分の 7 V (バッテリー電圧は 6 V) であり、自動車用鉛蓄電池はこれら負荷の頭文字を取って SLI バッテリーと呼ばれた。1950 年代になると電気負荷の増大に伴い、自動車電源電圧は現在の 14 V (バッテリー電圧は 12 V) に引き上げられた<sup>1)</sup>。しかし、自動車は安全性・快適性・利便性・経済性の追求に伴い電気装置の数とそれによる電気負荷を急速に増大させ、例えば窓の開閉やミラーの調整、スライドドアの開閉など 100 個を越えるといわれるモータ類、オーディオビジュアル装置、ナビゲーションシステムなどのボデー系電気装置に加え、電動パワーステアリングや電動油圧式ブレーキ、更にはアイドリングストップシステムなどシャシやパワートレイン系装備へも拡大している。このような電気負荷増大の流れの中で、欧州の高級車を中心に電力供給の不足が顕在化し、自動車電源電圧の 42 V 化 (バッテリー電圧は 36 V) が叫ばれるようになった。そして、1996 年に米国ではマサチューセッツ工科大学 (MIT) が主宰する MIT コンソーシアムが活動を本格化し、肥大化が見込まれるワイヤーハーネス質量の削減とあいまって、42 V 化に向けた取り組みが始まった。しかし、50 年に一度の大変革といわれる車両電源の 42 V 化には、部品やシステムの信頼性の確保やコストの問題があった。更に、オルタネータの技術改良の進展が発電能力を大幅に向上し<sup>2)</sup>、電力供給不足に端を発した 42 V 化の要請は後退した。しかし、自動車電源電圧は 14 V にしたまま DC/DC コンバータを利用した部分昇圧が普通車の電動パワーステアリングに採用されるなど、一

部の自動車では既に 14 V と 42 V の併用が始まっている。自動車用鉛蓄電池はまだ 12 V が主流であるが、いずれ 12 V と 36 V の 2 電源化や 36 V の 1 電源化といった時代が訪れると見られている<sup>1)</sup>。

## 1.2 鉛蓄電池の原理<sup>3),4)</sup>

### 1.2.1 鉛蓄電池の放電反応

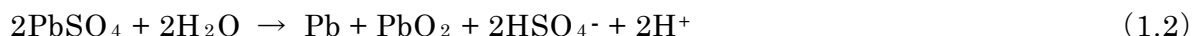
鉛蓄電池は正極活物質に二酸化鉛 ( $\text{PbO}_2$ )、負極活物質に海綿状鉛 ( $\text{Pb}$ )、電解液に硫酸水溶液 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) を用いる。鉛蓄電池の放電反応は次式のように表される。



正極では二酸化鉛が硫酸鉛と水に、負極では鉛が硫酸鉛に変化する。いずれの反応も活物質は電解液である硫酸と反応して硫酸鉛を生成する。つまり、放電反応の進行に伴い電解液の硫酸濃度は減少する。この性質を利用して、電解液比重を測定することにより、鉛蓄電池の充電状態 (SOC : State of Charge) を知ることができる (図 1.1)。一方、放電生成物である硫酸鉛はほとんど電気伝導性を示さないため、放電過程で正極及び負極に生成する硫酸鉛の結晶形態は、その後の充電反応や電池特性に大きな影響を及ぼす。特に鉛蓄電池では硫酸鉛が粗大な結晶として電極に蓄積し、不動態化して充電が困難になった状態をサルフェーションと呼び、鉛蓄電池の代表的な劣化モードの一つである。

### 1.2.2 鉛蓄電池の充電反応

鉛蓄電池の充電反応は、放電生成物である硫酸鉛を正極では二酸化鉛に酸化し、負極では鉛に還元する過程であり、次式のように表される。



電池が満充電状態となった後、更に充電を継続すると電解液中の水の電気分解により、正極から酸素、負極から水素が発生する。したがって、過充電状態の電池に火気を近づけることは厳禁である。

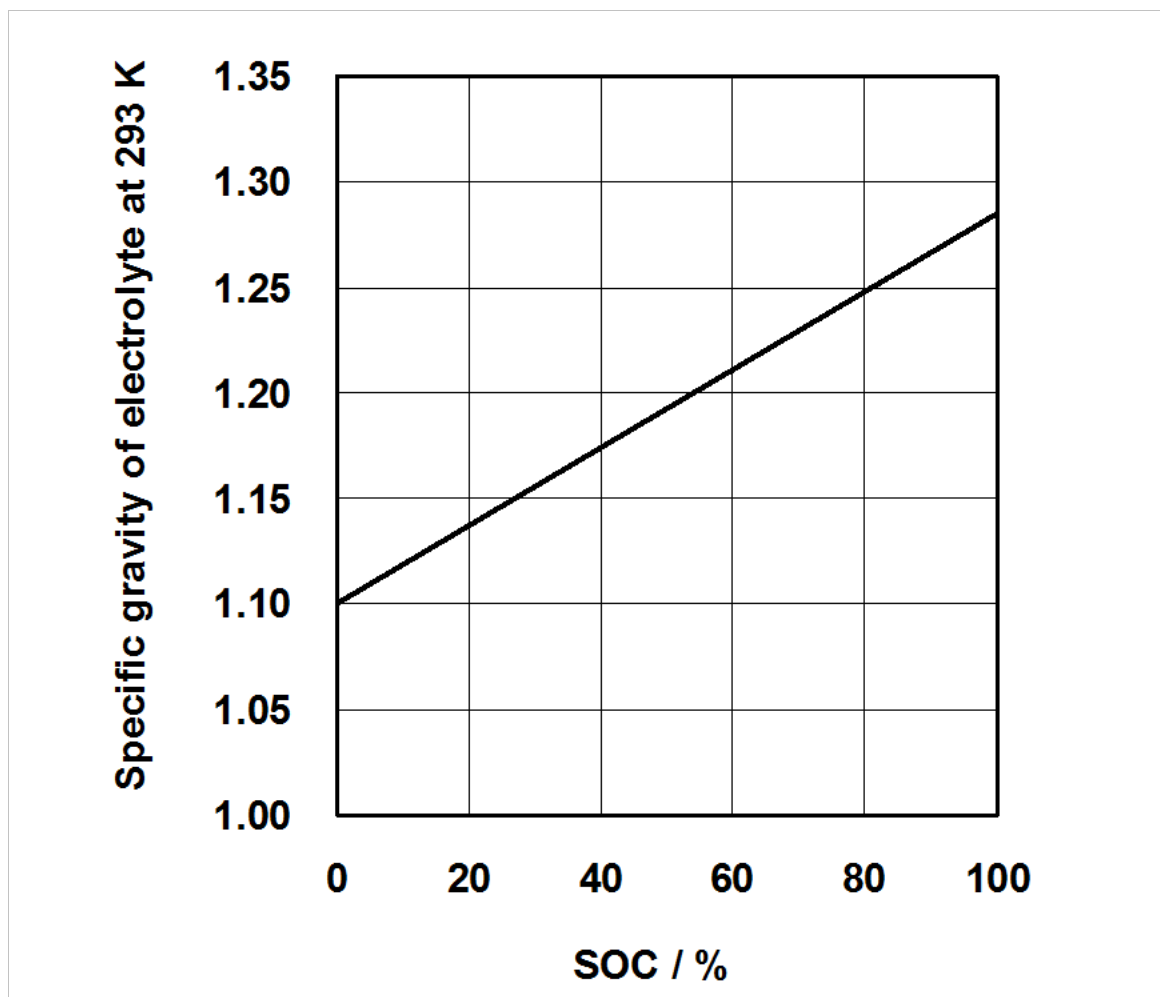


図 1.1 SOCと電解液比重の関係<sup>3),4)</sup>

### 1.2.3 鉛蓄電池の起電力

鉛蓄電池の起電力は約 2 V であり、水溶液系の電解液を用いる電池としては非常に高い値である。これは、正極の二酸化鉛と負極の鉛の酸化還元電位の差が大きいことに加え、二酸化鉛の酸素過電圧と鉛の水素過電圧が大きく、ほかの金属や化合物と比較して水の電気分解を起こしにくい性質による。鉛蓄電池の起電力は電解液である硫酸の比重と良い相関がある。電解液の比重と起電力の関係を図 1.2 に示す。起電力を簡易的に求めるには、電解液の比重に 0.84 を加えるとほぼ一致する。



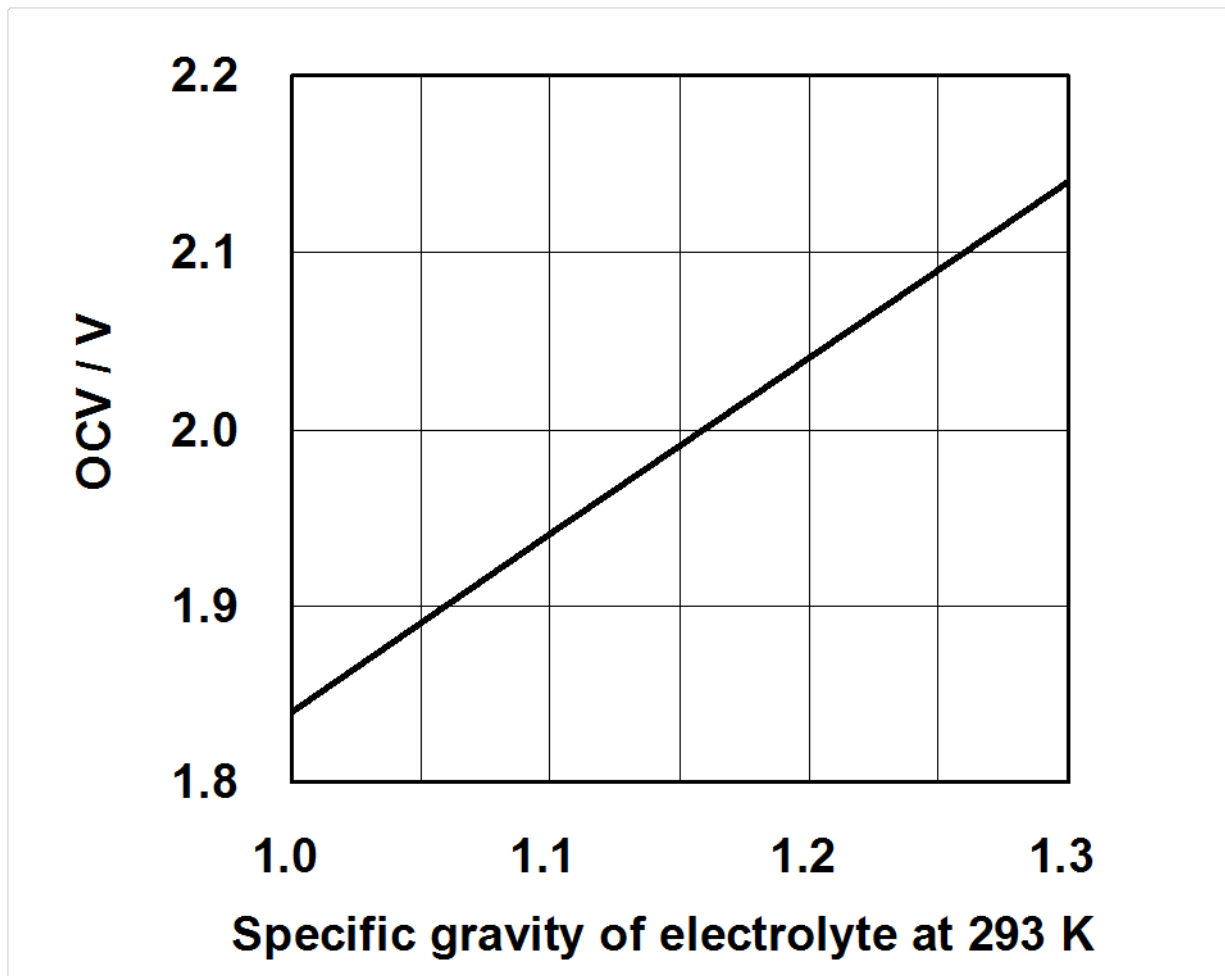


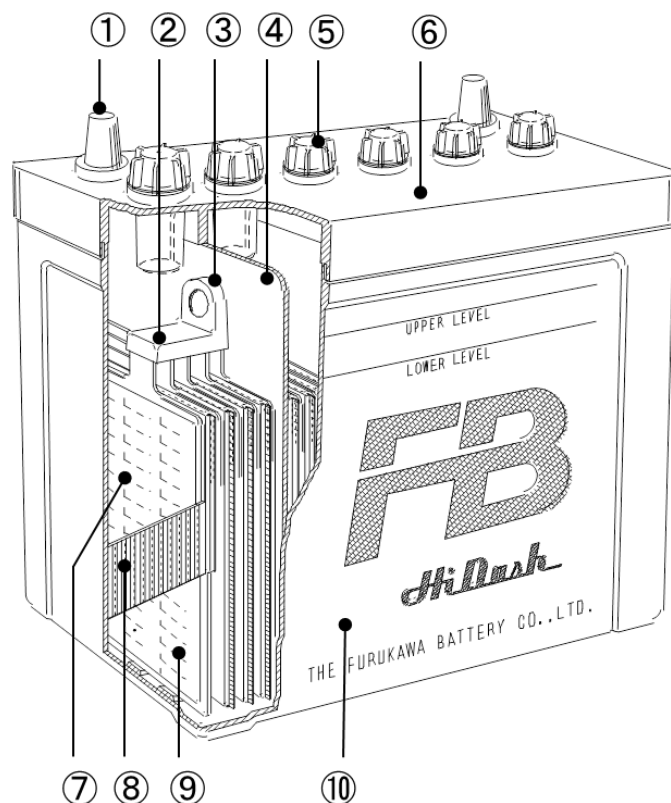
図 1.2 電解液比重と起電力の関係<sup>3),4)</sup>

### 1.3 自動車用鉛蓄電池の構造、製造方法と種類

#### 1.3.1 自動車用鉛蓄電池の構造

一般的な自動車用鉛蓄電池の構造と構成部品を図 1.3 に示す。自動車用鉛蓄電池は、正極⑨と負極⑦がポリエチレンなどの合成樹脂製セパレータ⑧を介して積層され、正極と負極の集電部分はそれぞれストラップと呼ばれる鉛部品②で溶接されている。これは極板群と呼ばれ、鉛蓄電池の最小単位となる 2 V セルを構成する。極板群は、射出成型で製造されたポリプロピレン製電槽⑩の中で仕切り④により六つに分割されたセルに挿入され、セル同士はストラップ②に設けられた接続部品③同士の抵抗溶接により接続されている。そして射出成型時に鉛合金製の端子部品①を埋め込んだポリプロピレン製の蓋⑥が、電槽⑩に熱溶着により接合されている。1 セル目と 6 セル目の

極板群に設けられた正極と負極の極柱は蓋の端子部品①と溶接されている。各セルには、比重が 1.28 前後の硫酸水溶液を電解液として注入し、液口栓⑤により施栓している。



- |                         |                            |
|-------------------------|----------------------------|
| ① Terminal post         | (Lead alloy)               |
| ② Plate connector       | (Lead alloy)               |
| ③ Direct cell connector | (Lead alloy)               |
| ④ Cell partition        | (Polypropylene)            |
| ⑤ Vent plug             | (Polypropylene)            |
| ⑥ Lid                   | (Polypropylene)            |
| ⑦ Negative plates       | (Lead alloy, Lead)         |
| ⑧ Separators            | (Polyethylene)             |
| ⑨ Positive plates       | (Lead alloy, Lead dioxide) |
| ⑩ Battery container     | (Polypropylene)            |

図 1.3 自動車用鉛蓄電池の構造と構成部品<sup>4)</sup>

### 1.3.2 自動車用鉛蓄電池の製造方法<sup>5)</sup>

自動車用鉛蓄電池の正極と負極は添加剤の種類や製造条件は異なるが、おおむね図 1.4 に示す手順で製造される。まず原料となる純鉛から酸化鉛の粉末を、鉛塊同士の衝突熱で鉛を酸化させるボールミル法又は溶融鉛の液滴を酸化させるバートンポット法で製造する。この酸化鉛の粉末に水、硫酸水溶液と添加剤を加えて混練し、ペースト状に調製する。次にこのペーストを、微量元素を添加した鉛合金からなる障子の棧のような形状を有する格子に充填し、表面を乾燥する。格子の製法には、ブックモールドと呼ばれる割り型に溶けた鉛を流し込む鑄造方式と、あらかじめ圧延または連続鑄造により鉛のシートを製造し、これに切れ目を入れて拡張して格子を形成するエキスパンド方式や、シートを打ち抜いて格子を形成するパンチング方式がある。格子に用いる鉛合金に添加される微量元素は正極と負極で添加量は異なるが、いずれも主にカルシウム (Ca) とすず (Sn) が用いられる。なお、トラック・バス・タクシーや建設車両などのヘビーデューティー用途では、正極にアンチモン (Sb) と砒素 (As) を添加した鉛合金を用いるのが一般的である。その後、熟成と呼ばれる高温高湿雰囲気下での化学反応により、活物質の電気化学的反応性や機械的強度を高め、未化成 (未充電) 極板となる。未化成の極板を用いた組み立て工程は、(i) 正負極板の積層、(ii) ストラップの溶接、(iii) 電槽への挿入、(iv) セル間の溶接、(v) 蓋の溶着、(vi) 端子溶接、の順番で行われる。このように組み立てられた 12 V の未化成電池に電解液を注入し、化成と呼ばれる活性化工程で充電と放電を繰り返すことにより、充電済みの自動車用鉛蓄電池が完成する。

以上で述べたように、鉛蓄電池の正極活物質は二酸化鉛、負極は鉛からなるのに加え、正負極集電体、接続部品及び端子といった金属製の導体部品も全て鉛合金で構成されているため、リサイクルが容易である。また、電解液の硫酸や電槽と蓋のポリプロピレンもリサイクルが可能であるため、自動車用鉛蓄電池の構成部材は質量比で 90 % 以上がリサイクルされる。このように自動車用鉛蓄電池は環境に優しい製品といえる。

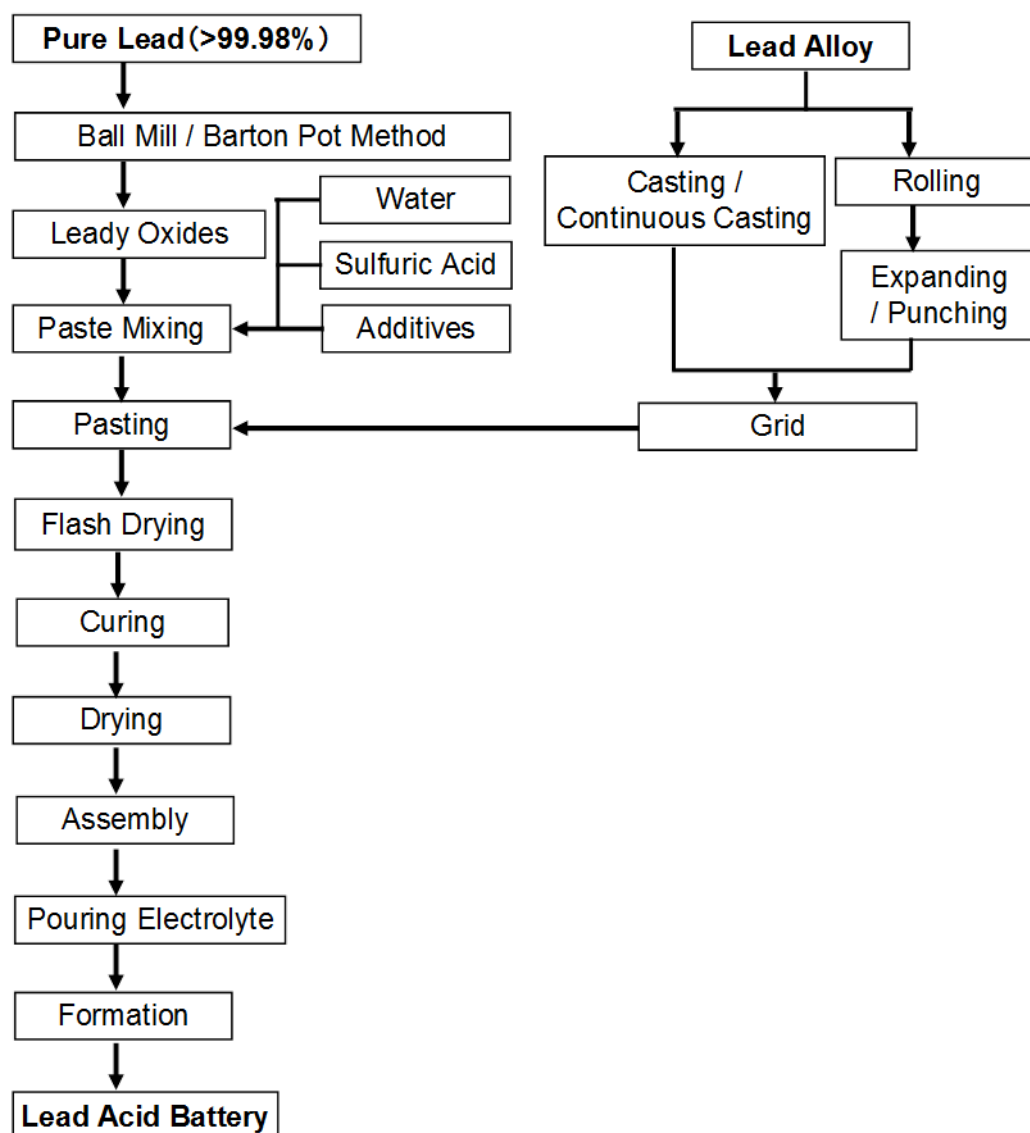


図 1.4 鉛蓄電池の製造プロセス

### 1.3.3 メンテナンスフリーバッテリー (Maintenance Free Battery, MF Battery : 補水不要電池)

鉛蓄電池の格子用合金は機械的強度に優れた鉛-アンチモン系合金が用いられた。しかし、アンチモンは鉛の水素過電圧を著しく低下させるため、負極の格子に用いると充電時の水素ガス発生で電解液が減少し、頻繁に補水が必要で、自己放電も大きかった。1970年代にアンチモンの濃度を下げた低アンチモン合金が開発され、メンテナンスフリー化は一步前進した。同じ頃、大きな水素過電圧を有する鉛-カルシウム合金が開発され、メンテナンスフリー化は大きく前進し現在の姿となった。メンテナンスフ

リーバッテリーには正負両極の格子に鉛-カルシウム合金を用いるカルシウムタイプと正極は鉛-低アンチモン合金、負極は鉛-カルシウム合金を用いるハイブリッドタイプがある。ハイブリッドタイプは使用中に正極のアンチモンが負極に移動して水素ガス発生が増加するため、メンテナンスフリー性はカルシウムタイプに劣る。しかし、正極格子に鉛-アンチモン合金を使用するとアンチモンが正極活物質に作用し、深い放電に対する正極の耐久性が向上して長寿命となるため、トラック・バス・タクシーや建設車両といった深い放電と充電が繰り返されるヘビーデューティー用途に使用される。一方、カルシウムタイプをヘビーデューティーに用いると、アンチモンフリー効果により短寿命となる課題があったが、現在は様々な手法で長寿命化が図られている。このように、カルシウムタイプとハイブリッドタイプは用途によって使い分けられている。これらの特徴を表 1.1 に示す。

表 1.1 メンテナンスフリーバッテリーの比較

Items		Hybrid-type	Calcium-type
Grid alloy	Positive grid	Lead-Antimony	Lead-Calcium
	Negative grid	Lead-Calcium	Lead-Calcium
Cycle life	Light load life	Excellent	Excellent
	Heavy load life	Excellent	Poor
Maintenance	Self-discharge	Poor	Excellent
	Maintenance free	Poor	Excellent
Applications		Commercial vehicle Bus	Passenger car

#### 1.3.4 制御弁式鉛蓄電池（VRLA Battery : Valve Regulated Lead Acid Battery）

これまでは、電解液が潤沢にある液式（開放型・ベント型）鉛蓄電池を念頭に述べてきた。制御弁式鉛蓄電池は近年、欧州の高級車に広く採用されている。制御弁式とは、小型のニッケル・カドミウム電池やニッケル・水素電池のような密閉タイプと比

較すると弁の開放圧が著しく低いタイプの電池であり、充電時に正極から発生する酸素ガスを、陰極吸収反応を利用して消費、密閉化を図り、吸収しきれない酸素ガスは制御弁から外部に放出するものである。陰極吸収反応とは、充電中に正極で発生した酸素を負極の鉛と反応させて酸化鉛とし、酸化鉛は電解液の硫酸と反応して硫酸鉛となり、硫酸鉛は再度充電により鉛に戻るという一連のサイクルを指し、充電中はこのサイクルが継続されるため、密閉状態が維持できる。しかし、液式のような潤沢な電解液は酸素ガスの移動を阻害するため、制御弁式鉛蓄電池では AGM (Absorbed Glass Matt) セパレータと呼ばれる微細ガラス繊維を用いたセパレータを使用し、電解液はこのセパレータが吸収できる量に制限して負極への酸素ガスの移動を円滑にしている。更に、電解液量が制限されているため転倒しても液漏れがない、マット状セパレータで極板群を圧迫しているため正極が劣化しにくく長寿命、といった特長もある。一方、電解液の量が制限されていることに起因して、同じサイズの液式鉛蓄電池よりも容量が少ない、熱容量が小さいため電池温度が上昇しやすい、高温で長時間使用すると陰極吸収反応が熱逸走を引き起こし、電池が発熱する、といった弱点がある。そのため、制御弁式鉛蓄電池をエンジンルームに搭載する場合は、電池ボックスに収納するなどの遮熱対策が施される場合がある。

## 1.4 自動車用鉛蓄電池の充放電特性<sup>3)-5)</sup>

自動車用鉛蓄電池の充放電カーブを図 1.5 に示す。ここではまず 5 時間率電流で放電を行ない、5 時間率容量を測定した後、10 時間率電流で放電容量の 125 %に相当する充電を行った。つまり、充電時間は放電容量により異なる。放電開始前の端子電圧は約 12.8 V であるが、放電開始とともに主に導体抵抗による電圧の急低下が起こり、その後電圧は徐々に低下し放電末期に反応物質の枯渇などにより再び急低下する。充電では、充電開始直後に導体抵抗や分極による電圧の急上昇があり、その後は徐々に増加するが、充電が完了する充電末期には急上昇して酸素及び水素ガスが発生する過充電領域になる。次に、図 1.6 に放電電流と放電持続時間の関係を示す。この図から放電電流の増加とともに、放電持続時間（容量）が減少することが分かる。放電電流（又は放電率）と放電持続時間の関係はピュケルト（Peukert）の式で表すことができる。

$$t = C \times I^n \quad (1.3)$$

$I$  は放電電流であり、 $t$  は放電持続時間である。 $C$  と  $n$  は図 1.6 の  $I$  と  $t$  のプロットから求められる係数である。

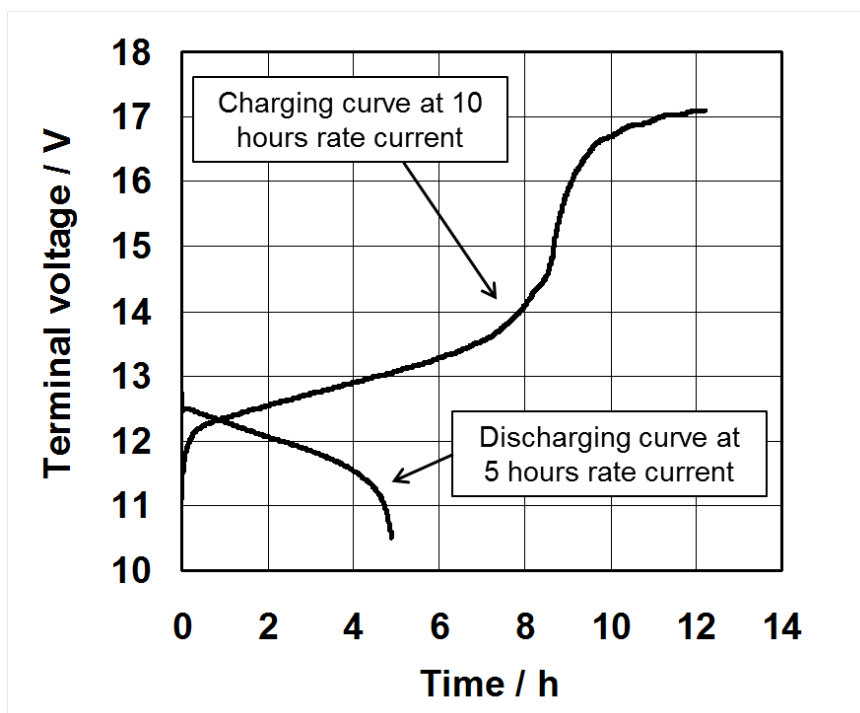


図 1.5 鉛蓄電池の充放電カーブ

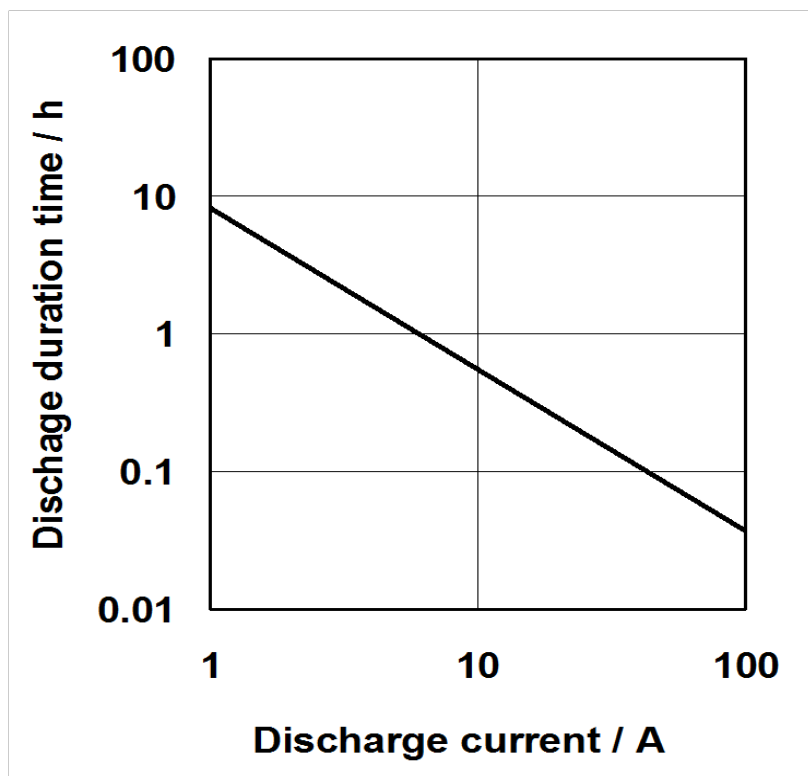


図 1.6 放電電流と放電持続時間の関係<sup>3)-5)</sup>

## 1.5 自動車用鉛蓄電池の劣化モードと劣化抑制策

蓄電池の劣化モードは使用条件によって種々変化するが、ここでは自動車用鉛蓄電池の代表的な劣化モードと劣化抑制策を示す。

### 1.5.1 正極活物質と格子界面の不動態化（早期容量低下-1：PCL-1 Premature Capacity Loss - 1）

1970 年代に鉛-アンチモン合金格子に代わり鉛-カルシウム合金格子が用いられると、活物質と格子界面の腐食層に導電性の低い不動態層が形成され、容量が低下する現象が多発した。しかし、鉛-カルシウム合金にすず（Sn）を添加し、活物質と格子界面に導電性の高い二酸化すず（ $\text{SnO}_2$ ）層を形成することで改善された。一方、活物質と格子界面の密着性が不十分であると、そこに電解液が侵入し、硫酸鉛層を生成して不動態化する、または界面の腐食層を破壊するとの説も有力であり、格子合金の耐食性向上や製造工程の見直しによる改善が行なわれている。図 1.7 に従来の Pb-Ca-Sn 合金と Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金（C21 合金）を用いた正極の寿命試験後の活物質と格子界面の走査型電子顕微鏡（SEM）観察結果を示す<sup>6),7)</sup>。C21 合金では腐食層の破壊が抑制され耐久性が大幅に向上する。なお、C21 合金は 1999 年 10 月から我々が鉛精練メーカーと開発を行い、2002 年 10 月発売のゴールドシリーズ以来 10 年以上に亘り当社最上位機種に採用され、現在に至っている。また、海外の大手鉛蓄電池メーカーなどにライセンス供与を行なっている。

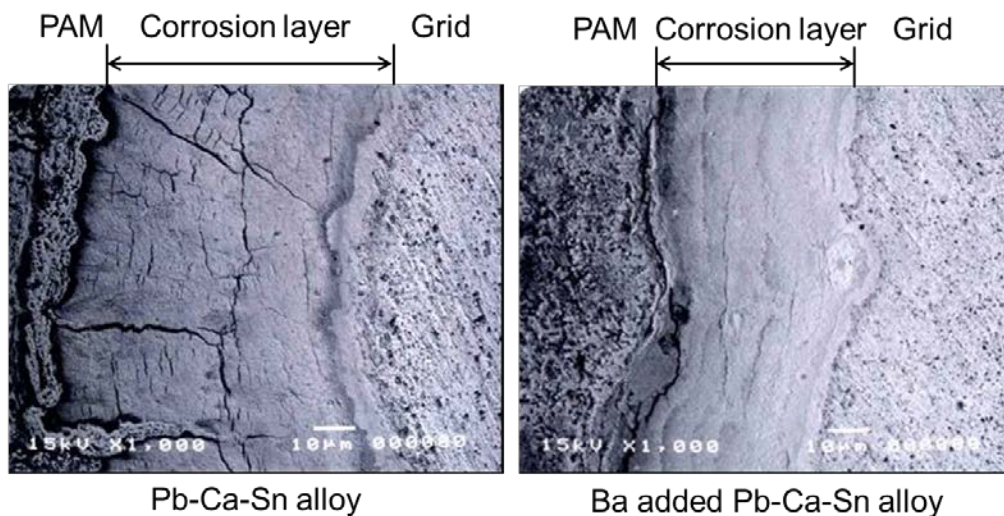


図 1.7 正極活物質と格子界面のSEM観察結果<sup>6),7)</sup>



### 1.5.2 正極活物質の軟化・脱落（早期容量低下-2：PCL-2 Premature Capacity Loss - 2）

鉛蓄電池の充放電反応では、正極と負極の活物質が $\text{Pb}^{2+}$ イオンとして溶解し、これが硫酸鉛、鉛、又は二酸化鉛として析出するため、充放電の繰り返しが活物質の形態変化に直接影響する。正極活物質の軟化は、上記溶解析出反応と固相の物質移動により初期の微細な二酸化鉛結晶粒子の集合体が次第に粗大な粒子の集合体に変化し、粒子同士の接点が減少して結合が弱くなった状態である。正極にある種の金属イオンを添加すると軟化は抑制される。図 1.8 に寿命試験前後における二酸化鉛の結晶粒子サイズの変化と添加剤の効果のSEM観察結果を示す<sup>8)</sup>。添加剤により、結晶粒子の粗大化が抑制されている。

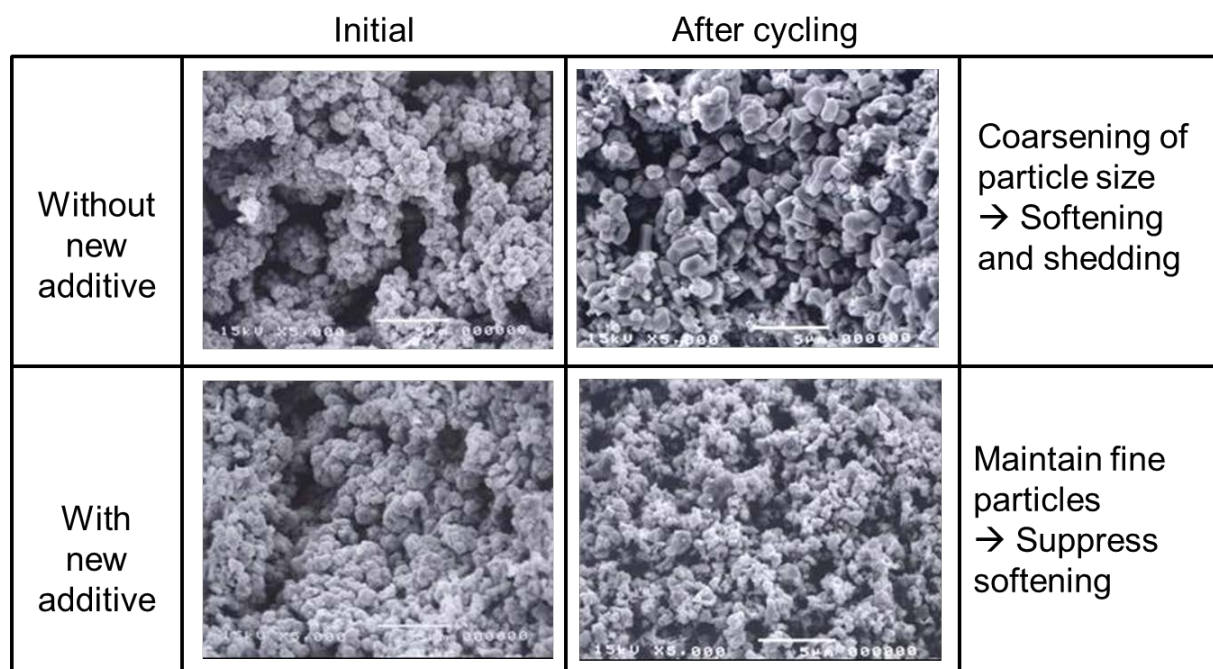


図 1.8 寿命試験前後における二酸化鉛の結晶粒子サイズの変化<sup>8)</sup>

これとは別に、初期の二酸化鉛は結晶の中に水酸基や水和水を含むゲルゾーンが多数存在し、結晶粒子同士をつなぐ糊として機能しているが、充放電を繰り返すうちにゲルゾーンが通常の結晶へと変化するため、糊の機能が低下して軟化するという説も有力である。

### 1.5.3 新しいタイプの負極サルフェーション（早期容量低下-3：PCL-3

#### Premature Capacity Loss - 3)

鉛蓄電池を放電状態で長期間放置すると、放電生成物である硫酸鉛の結晶が粗大化し、充電が困難なサルフェーションを起こすことが知られている。これは、わずかであるが硫酸鉛が電解液に溶解するため、当初は充電可能な微細な結晶同士がオストワルド成長により徐々に結合し、充電が困難な粗大な結晶へと変化するためである。一方、新しいタイプの負極サルフェーションは、HR-PSOC (High Rate – Partial State of Charge) と呼ばれる中途半端な充電状態で急速充放電を繰り返すと、比較的短期間に負極で発生する。HR-PSOCはハイブリッド車におけるバッテリーの充放電挙動そのものであり、アイドリングストップ車の次世代車として注目される制動エネルギー回生を強化したマイクロ・ハイブリッド車や、これに発進アシスト機能を加えたマイルド・ハイブリッド車でも類似の使用条件が予想されるため、鉛蓄電池の性能改善が急務とされている。このサルフェーションでは負極の表面層にのみ硫酸鉛が石垣状に成長し、電解液の負極内部への移動を遮断して負極の充放電反応を阻害する。HR-PSOCの寿命試験途中と試験後の負極断面の電子線マイクロアナライザ（EPMA）測定結果を図 1.9 に示す<sup>9)</sup>。赤緑系の色で示された部分が硫酸鉛中のイオウ（S）の濃度が高い領域であり、負極表面に高濃度で硫酸鉛が分布していることを示す。

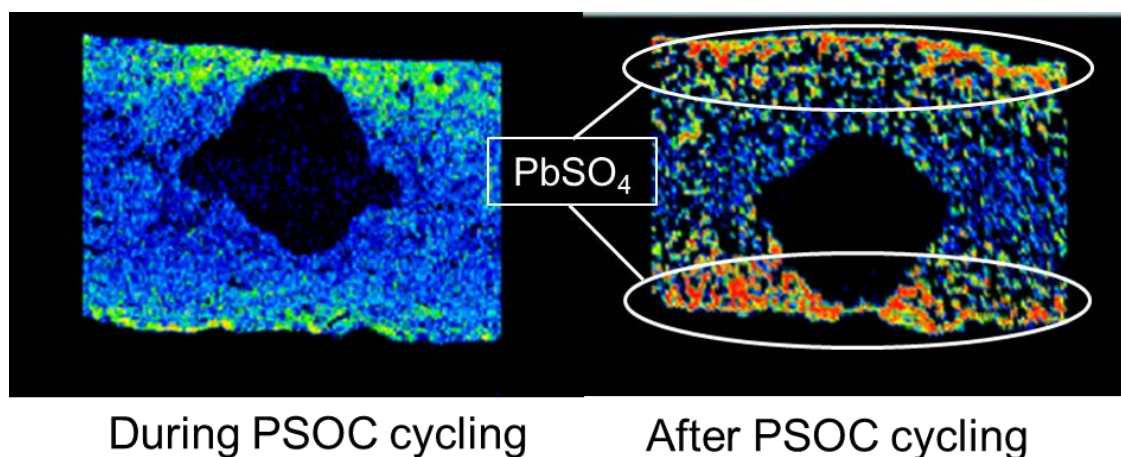


図 1.9 負極断面のEPMAによる硫酸鉛分布の測定<sup>9)</sup>

このサルフェーションの抑制には、負極に添加している導電カーボンの増量や、新たなカーボン材料の添加が有効とされ、カーボンに注目した開発が進められている。

#### 1.5.4 正極格子の腐食と伸び（グロース）

正極格子の腐食と伸びは、エンジンルームという高温環境で過充電状態におかれる自動車用鉛蓄電池で、最も多く観察される劣化モードである。そのため、耐食性と耐グロース性を改善した鉛-カルシウム系合金は数多く開発されている。代表的なものは我々が開発したPb-Ca-Sn合金に微量のバリウム（Ba）を添加したC21 合金であり、耐食性と耐グロース性が極めて優れている。そのほか、Pb-Ca-Sn合金に微量の銀（Ag）を添加した合金も米国を中心に広く使用されている。格子合金の腐食減量率とグロース率の関係を図 1.10 に示す<sup>6),7)</sup>。この図から、我々が開発したPb-Ca-Sn-Ba合金が他の合金と比較して、耐食性と耐グロース性に優れていることが理解できる。

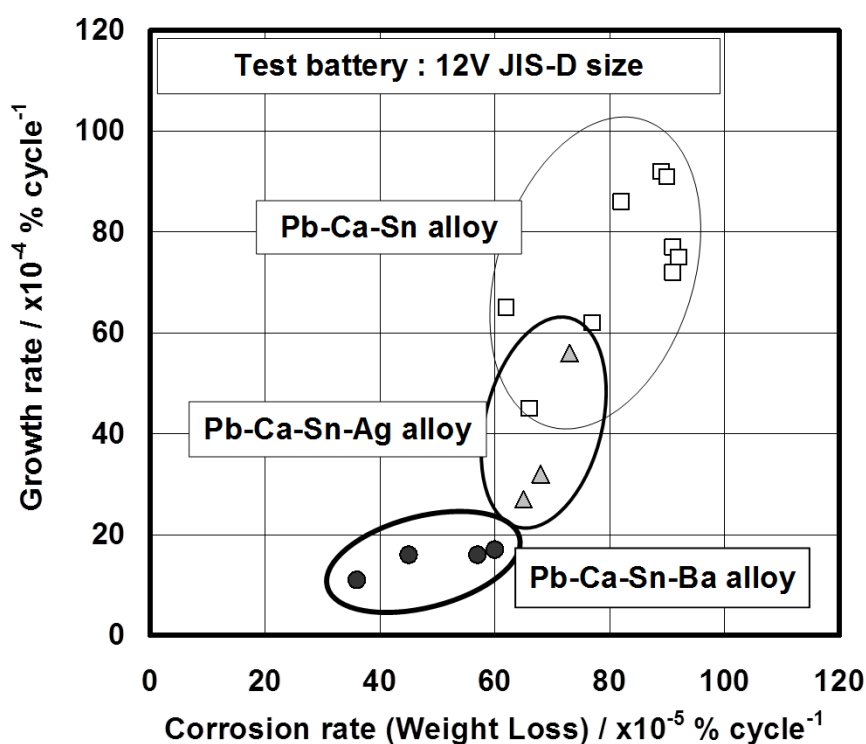


図 1.10 格子合金の腐食減量率とグロース率の関係<sup>6),7)</sup>

#### 1.6 アイドリングストップ車とマイクロ・ハイブリッド車用鉛蓄電池

アイドリングストップ機能に加え、制動エネルギー回生による充電機能を備えた車はマイクロ・ハイブリッド車と呼ばれている。いずれも自動車電源電圧は 14 V（バッテリーは 12 V）である。2007 年以降、これらの自動車は欧州で生産が拡大し、2009 年には欧州新車 1,500 万台の 20 %以上を占めた模様だが、2013 年には 80 %以上に達す

るとの予想もあり<sup>10)</sup>、日本でも拡大が始まっている。

アイドリングストップ車用鉛蓄電池は、アイドリングストップ中の電気負荷をバッテリーから供給するため、深い放電に対する耐久性が要求される。また、エンジン再始動には大電流放電が必要であり、エンジン再始動の信頼性を確保するため低く安定した内部抵抗が求められる。更に、放電した電力を速やかに充電するため、充電受入性の向上が求められる。深い放電と内部抵抗については、正極の活物質密度の増加、添加剤による充放電サイクル耐久性の改善やCAE（Computer Aided Engineering）による格子電位分布の最適化が行なわれている。また、鉛蓄電池の充電受入性は負極の性能に支配されるため、負極に添加する導電カーボンの増量などの改良が施されている。その結果、アイドリングストップ車用鉛蓄電池は、アイドリングストップ寿命試験で目標の3万サイクルの2倍に相当する6万サイクルを達成している<sup>8),11),12)</sup>。次に、マイクロ・ハイブリッド車用鉛蓄電池は、制動エネルギー回生による充電を効率良く受け入れるため、SOC（State of Charge：充電状態）を80 %前後に下げたPSOC（Partial State of Charge：部分充電状態）で運用される。そのため負極サルフェーションの抑制策が重要である。ある種の添加剤は負極の硫酸鉛の成長を抑制する効果があるため、実用化が進んでいる。図 1.11 に我々が開発・実用化した添加剤が硫酸鉛の結晶形態に与える影響を観察したSEM写真を示す<sup>8),12)</sup>。添加剤の効果により硫酸鉛の結晶が不規則化され、充電されやすい状態を維持することが分かる。

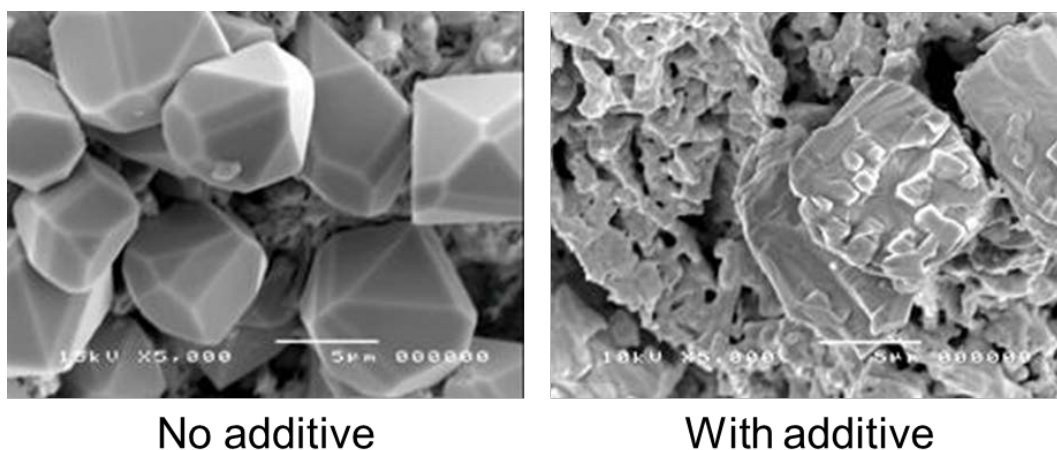


図 1.11 添加剤が硫酸鉛の結晶形態に与える影響<sup>8),12)</sup>

なお、使用される鉛蓄電池のタイプは自動車の種類によって異なるが、小型車や普

通車ではコストの安い液式鉛蓄電池が使用され、ハイエンドの高級車ではコストは高いがより耐久性のある制御弁式鉛蓄電池が使用される傾向がある。また、燃費改善効果を高めるため、より厳しい制御を行う場合も制御弁式鉛蓄電池を用いる傾向がある。

## 1.7 研究の目的

自動車用鉛蓄電池の正極格子合金は、1980年代にメンテナンスフリー性の向上に端を発してPb-Sb-As合金からPb-Ca-Sn合金に切り替わった。更に、1990年代に入り、北米を中心とした自動車のエンジンルーム内の高温・過充電環境における耐久性への強い要請から、米国で微量のAgの添加によるPb-Ca-Sn合金の改良が飛躍的に進み<sup>13),14)</sup>、欧米で普及した。しかし、欧米で一般的に行なわれている乾式精練ではAgの除去が難しく、再生鉛にとって不純物であるAgの濃度が上昇して工業規格を越え、電池性能への影響が懸念されている。また、1990年代後半から、高価なAgに代わる添加元素としてBaが検討されたが<sup>15),16)</sup>、耐食性と機械的特性の両立がなされず、実用化には至らなかった。その後、1999年10月から我々は鉛精練メーカーと共同で開発を行い、Ba添加Pb-Ca-Sn合金（C21合金）を実用化し<sup>6),7)</sup>、2002年10月発売のゴールドシリーズ以来10年以上にわたり当社最上位機種に採用されている。また、知的財産権を確立し<sup>17)-20)</sup>、海外の大手鉛蓄電池メーカーなどにライセンス供与を行なっている。これは、C21合金が優れた耐食性と耐グロース性を併せ持ち、国内のみならず、北米を始めアジアなどの高温地域における自動車の厳しい要求に応えられるためである。しかしながら、Baが添加されたPb-Ca-Sn合金では、Baの添加がPb-Ca-Sn合金の機械的性質や電気化学的特性に及ぼす影響について不明な点が多い。更には、Ba添加によるPb-Ca-Sn合金の強化機構が明らかになっていない。

そこで本研究は、Ba添加Pb-Ca-Sn合金の優れた耐食性と耐グロース性の発現理由を、時効硬化による機械的特性の変化と電子顕微鏡を用いた微細組織の観察による強化機構の検討、並びに電気化学的測定による耐食性の検討から明らかにするとともに、自動車用鉛蓄電池の正極格子に応用して、性能と耐久性を確認することを目的として行なった。更に本研究は、Ba添加Pb-Ca-Sn合金を、アイドリングストップ車やマイクロ・ハイブリッド車用鉛蓄電池の性能を格段に向上するキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の正極格子に応用して、その有効性を明らかにすることも目的として行なった。



## 第2章 Pb-Ca-Sn 合金の機械的性質に及ぼす Ba 添加の影響

### 2.1 緒 言

1980 年代,自動車用鉛蓄電池の格子用合金は、それまでのPb-Sb系合金からPb-Ca系合金に変わり、メンテナンスフリー化されて電池が寿命を迎えるまで水を補充することはほとんど不要となった<sup>3)</sup>。一方、正極格子合金はエンジンルーム内の高温環境下で過充電に曝されるため、高い耐食性が求められた。これに加え、Pb-Ca系合金で特有の格子腐食に起因する格子のグロースを抑制するため、機械的強度を高めることも試みられてきた。このように、耐食性と機械的強度を両立させるため、例えば、Pb-Ca-Sn合金ではCaやSnの添加量の最適化が試みられた<sup>21)</sup>。また、海外ではAg添加Pb-Ca-Sn合金が実用化され、一定の成果を挙げている<sup>21),22)</sup>。このような合金改良の取り組みと並行して、Pb-Ca合金やPb-Ca-Sn合金の時効挙動に関する様々な研究が行われている。ChenらはPb-Ca-Sn合金の時効硬化挙動を、電池製造工程における加熱条件と関係付けて検討した<sup>23)</sup>。TsubakinoらはPb-Ca合金及びPb-Ca-Sn合金の析出挙動を微細組織観察や抵抗測定により検討している<sup>24),25)</sup>。Maitreらも同様にPb-Ca-Sn合金の時効過程における析出硬化挙動を微細組織観察やその場抵抗測定で検討している<sup>26),27)</sup>。これらの研究は、Pb-Ca系合金で伝統的に議論されている連続析出や不連続析出過程と関係付けられている。一方、わずかではあるが、これらの議論に加えて、Al基合金で知られている析出機構との類似性を示唆する報告がある。Chenらは、時効硬化挙動と析出物の微細組織観察からG.P. (Guinier-Preston) ゾーンの形成を示唆している<sup>28)</sup>。ここでG.P.ゾーンとは過飽和固溶体の時効過程で溶質原子が厚さ約 1 原子、直径約 10 nmの板状や球状に母相の結晶格子と整合して偏析した領域であり、時効の進行により中間相析出物を経て、安定相析出物に変化する。更に、Tsubakinoらは二段硬化挙動から準安定相析出物の存在を示唆している<sup>29),30)</sup>。また、Maitreらは、298 K又は 313 Kによる時効に先立つ 363 Kの時効は、硬さを改善する効果があるとしている<sup>31)</sup>。これらの報告を含め、人工時効は時効硬化を促進することが知られているが、それに先立つ自然時効の影響を報告した例は見当たらない。

本章では、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金 (C21 合金) の過飽和固溶体の自然時効とそれに続く人工時効による時効硬化挙動を調査し、時効硬化が析出物による析出硬化で

あることを見出し、また二段時効処理の有効性を確認したことを述べる。

## 2.2 実 験

### 2.2.1 合金試料

本実験では、鑄造まま材の C21 合金と比較材として C7'合金 (Ba を添加していない Pb-Ca-Sn 合金) を用いた。合金組成を表 2.1 に示す。なお、合金組成を決めた経緯は、第 5 章で述べる。合金試料はステンレス製るつぼを用いて大気中 773 K で溶解後、423 K に加熱した鉄製鑄型を用いて 200 mmL×15 mmW×1.5 mmT の短冊状に鑄造した。

表 2.1 試料の組成

(mass %)				
Alloy	Pb	Ca	Sn	Ba
C21	98.948	0.044	1.000	0.008
C7'	98.572	0.048	1.380	-

### 2.2.2 溶体化处理

鑄造で得た合金試料は、偏析あるいは析出物が存在していることが予想されるため、溶体化处理を行った。溶体化处理条件は、示差走査熱量測定 (セイコーインスツルメンツ(株)製 DSC6100) と光学顕微鏡 (Nikon(株)製 ECLIPSE LV150) による鑄造組織の残留の有無から選定した。試料は C21、C7'合金の鑄造まま材を使用し、カッターナイフによって図 2.1 に示すように切り出した。そして溶体化处理は、ソルトバスおよびオイルバスを用いて、加熱温度を 473、493、513、533 及び 553 K、保持時間を 2 ks として行った。溶体化处理を行った合金試料は、過飽和固溶体の状態を維持するため、氷水中で急冷し、冷凍保存した。次に、光学顕微鏡による組織観察用試料の作製は、エメリー紙による研磨、バフ研磨、乳酸 25 ml と過酸化水素水 50 ml の混合液による化学研磨および蒸留水 100 ml、セモリブデン酸六アンモニウム四水和物 10 g、クエン酸水和物 25 g の混合液によるエッチングという手順で行い、その後光学顕微鏡により組織観察を行った。

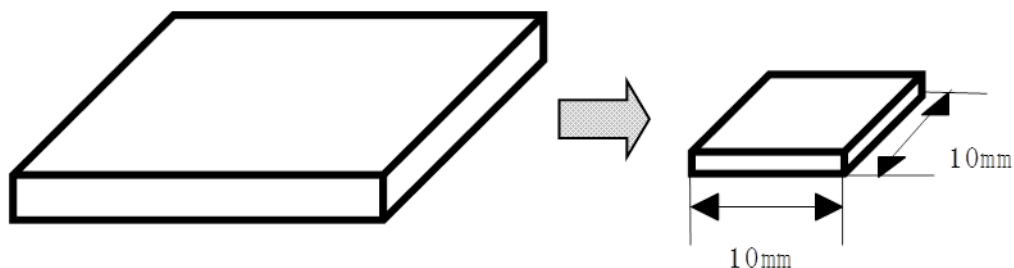


図 2.1 鉛合金の組織観察用試料

### 2.2.3 時効処理

時効硬化曲線を得るため、合金試料に時効処理を行った。時効処理は、自然時効処理のみ、人工時効処理（自然時効処理 0 hr の試料に 373 K で時効処理を加えたもの）のみ、そして自然時効処理後に人工時効処理を行う二段時効処理の三通りとした。自然時効処理は、513、533 及び 553 K の温度で溶体化処理を施した C21、C7'合金に対して表 2.2 の条件で行った。なお、自然時効処理は一定温度を維持するため、293 K の水中で行った。

表 2.2 自然時効処理条件

Natural aging treatment at 297 K	
Aging time / hr	
0、3、12、24、48、96、168、336、504、672、840、1008、1176、1344、1512、1680、1848、2016、2184、2352	

人工時効処理は、まず C21、C7'合金に 513、533 及び 553 K で溶体化処理を施し、そして、表 2.3 の条件で人工時効処理を行った。また、人工時効処理はシリコーンオイル（SRX310）を用いたオイルバスを使用した。二段時効処理は、513、533 及び 553 K で溶体化処理を施し、これらの試料に 48 及び 168 hr の自然時効処理後に 373 K にて人工時効処理を行った。



表 2.3 人工時効処理条件

Artificial aging treatment at 373 K
Aging time / hr
0.28 (1 ks)、0.56 (2 ks)、1、2、3、5、10、12、15、20、30、50

#### 2.2.4 硬さ測定

合金試料の硬さ測定は、マイクロビッカース硬さ試験機 (SHIMAZU, M-86076) を使用して時間ごとの硬さ測定を行い、時効硬化曲線を作成した。マイクロビッカース硬さの測定条件は、対面角  $136^{\circ}$  の四角錐ダイヤモンド圧子を用い、試験力 490 mN (50 gf)、保持時間を 30 s とした。

#### 2.2.5 透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細組織観察

鉛は原子番号が大きく電子線が透過しにくいいため、電子線の透過が可能な薄く、均一な厚みで、しかも平滑な薄膜試料を作製する必要がある。Tsubakinoらは、鉛合金の透過型電子顕微鏡観察用薄膜試料の作製方法として、ミクロトーム法、ツイングジェット電解研磨法及びイオンミリング法について検討し、イオンミリング法が最も適していると結論付けた<sup>32)</sup>。そこで、本研究のTEM観察用薄膜試料の作製もイオンミリング法を用いた。なお、薄膜試料の作製は以下の手順で行った。

(1) 試料を銅の台にアロンアルファで接着し、エメリー紙とラッピングフィルムにより研磨を行い、厚さを約 30~40  $\mu$ m 程度にした。

(2) 両面をバフ研磨し、 $\phi$  3 mm に打ち抜いた。

(3) 試料中心部にデインプル加工を行なった。

(4) イオンミリング装置 (Gatan、TYPE DE-70W20F) により薄膜試料を作製した。作製条件として、研磨初期は加速電圧 4 kV、イオン電流 1.0 mA、傾斜角  $20^{\circ}$  とし、後に加速電圧 2 kV、イオン電流 1.0 mA、傾斜角  $12^{\circ}$  とした。なお、イオン化に用いるガスは Ar とし、銅製の試料ホルダーを液体窒素で冷却しながら薄膜加工した。本研究では、高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM、PHILIPS 製、TECNAI 30S-Twin) を使用し、加速電圧 300 kV で微細組織観察を行った。

### 2.2.6 ダイナミック超微小硬度測定

微小領域における硬さの違いの有無を測定するため、鑄造まま材、溶体化処理材と自然時効処理のみ施した試料、人工時効処理のみ施した試料、自然時効処理の後に人工時効処理を施す二段時効処理を施した試料の超微小硬度測定を行った。図 2.2 に超微小硬度試験の測定場所の概略図を示す。超微小硬度試験用試料は、2.2.2 項の光学顕微鏡観察用試料と同じ手順で作製した。

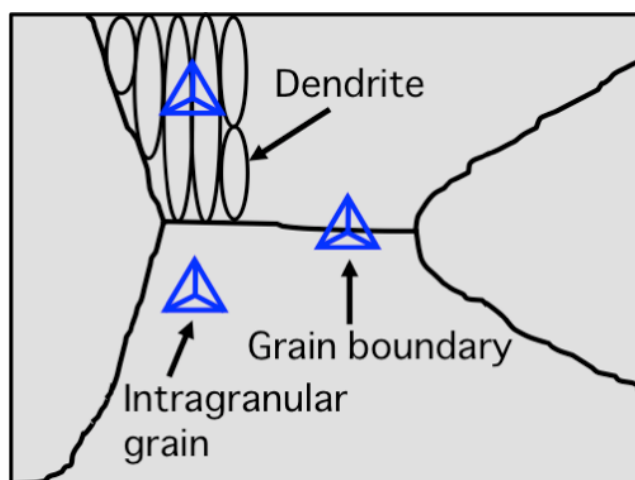
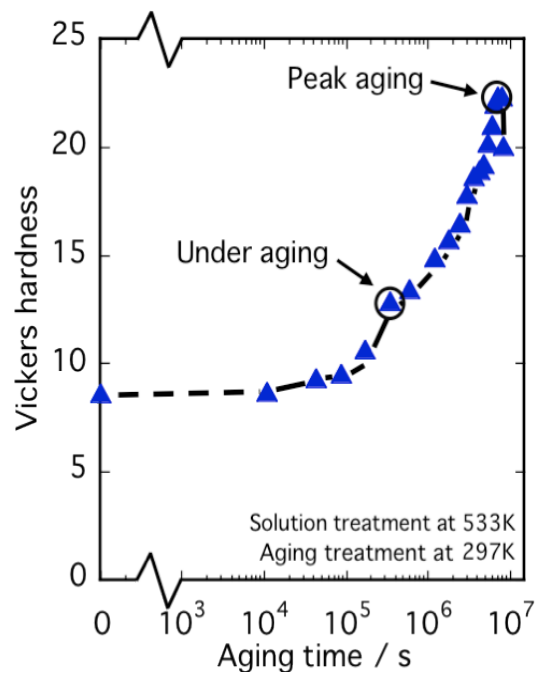


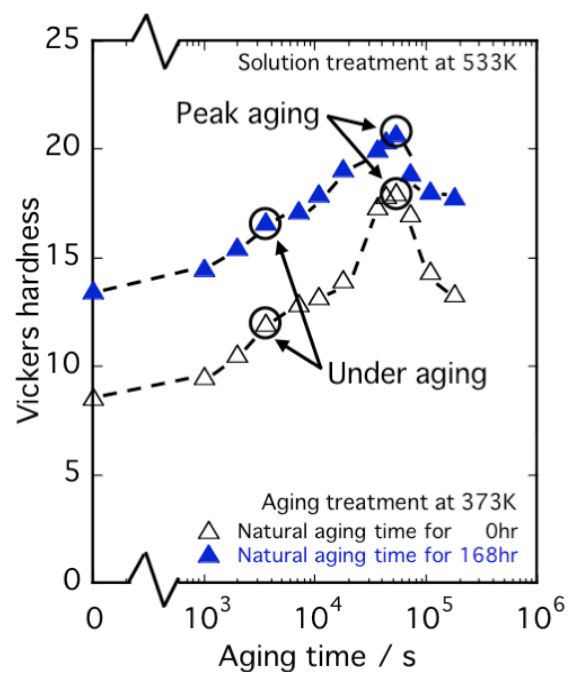
図 2.2 超微小硬度試験の測定場所の概略図

鑄造ままの試料はそのまま使用し、C21、C7'合金ともに 533 K の温度で溶体化処理を施した試料を溶体化処理材とした。また、これ以外の試料は溶体化処理後に各時効処理を施した。まず、自然時効処理のみ施した試料は、297 K で保持時間を亜時効 96 hr、ピーク時効 2184 hr の 2 条件とした。そして、人工時効処理のみ施した試料は、オイルバスにて、時効温度を 373 K、保持時間を亜時効 1 hr、ピーク時効 15 hr の 2 条件とした。更に、二段時効処理を施した試料は、自然時効処理を室温 297 K で 168 hr 施した試料に対し、人工時効処理を加熱温度 373 K で亜時効 1 hr、ピーク時効 15 hr の 2 条件とした。なお、亜時効は、時効硬化曲線における立ち上がりで最大硬さに達する前の時効時間とし、ピーク時効は最大硬さに達した時効時間とした。図 2.3 に亜時効、ピーク時効の測定箇所を示す。

なお、本実験での超微小硬度試験は稜線角  $115^{\circ}$  の三角錐ダイヤモンド圧子を用いた。試験力は 1 mN、負荷速度は 0.05 mN/s、負荷保持時間は 5 s とした。



a) 溶体化処理 533 K+自然時効処理の時効硬化曲線と  
ダイナミック超微小硬度測定箇所 (図 2.10 より抜粋)



b) 溶体化処理 533 K+自然時効+人工時効処理の時効硬化曲線と  
ダイナミック超微小硬度測定箇所 (図 2.16 より抜粋)

図 2.3 亜時効、ピーク時効処理のダイナミック超微小硬度測定箇所

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 光学顕微鏡による組織観察

#### 2.3.1.1 鑄造まま材

C21 合金の鑄造まま材の光学顕微鏡による組織観察結果を図 2.4 に示す。鑄造まま材は、結晶粒内にデンドライト組織が見られ、典型的な鑄造組織を呈していた。

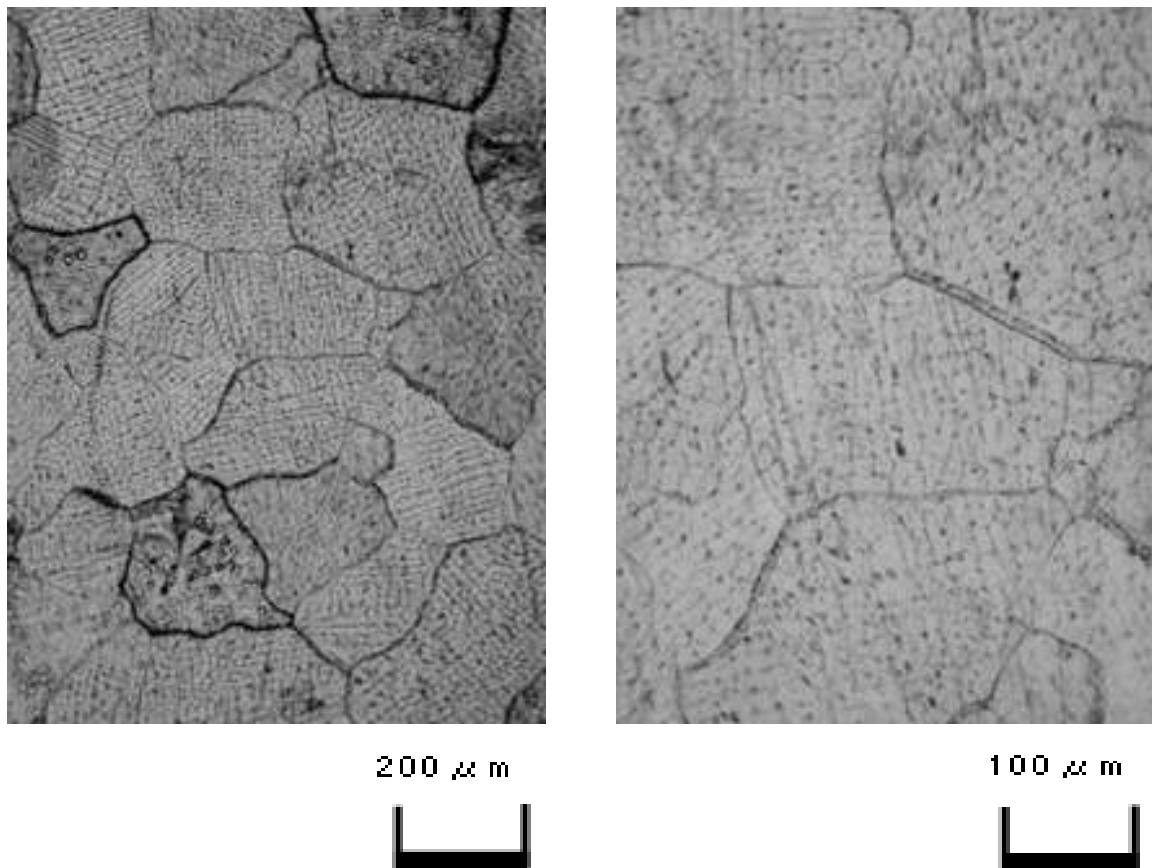


図 2.4 C21 合金鑄造まま材の微細組織

次に、C21 合金試料の示差走査熱量測定（Differential Scanning Calorimetry : DSC）の結果を図 2.5 に示す。602 K 付近から溶解による吸熱ピークが観察された。また、550 K 付近には発熱反応が見られ、偏析と析出物の固溶のピークと考えられる。したがって、この温度付近で溶体化処理を行なえば、デンドライト組織が消滅し、組織が均質化すると考えられる。

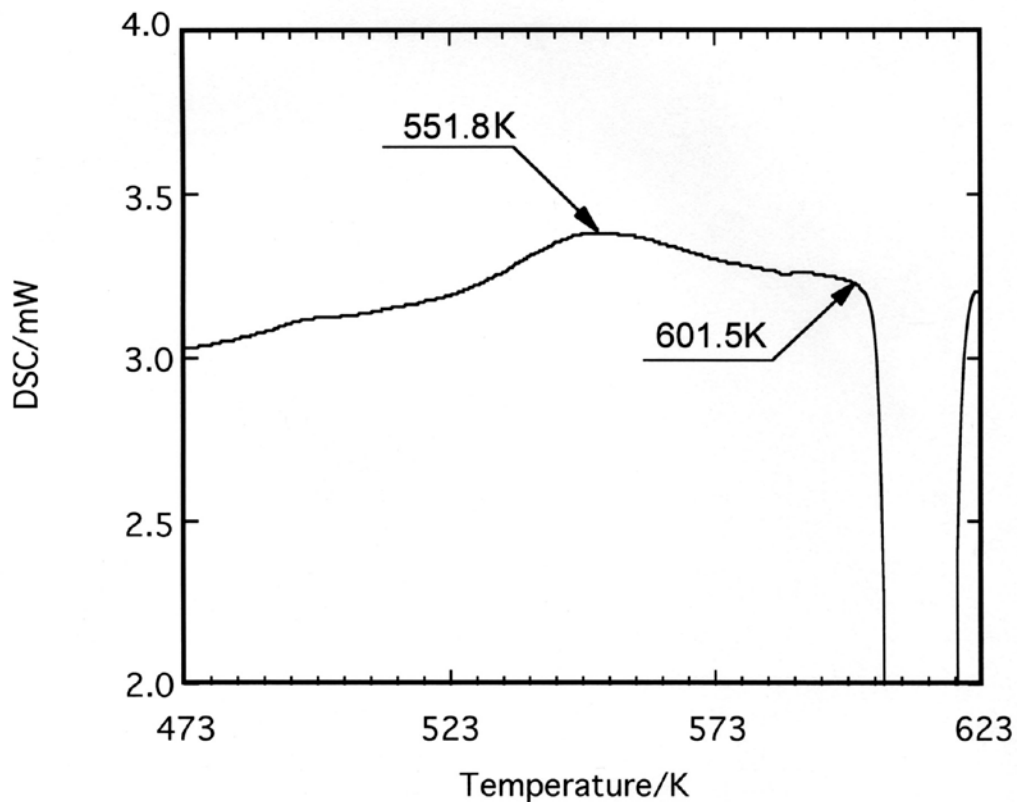
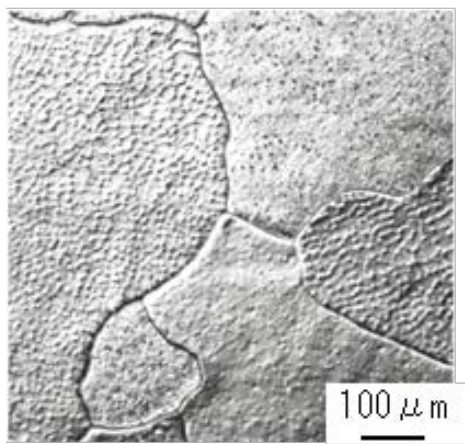


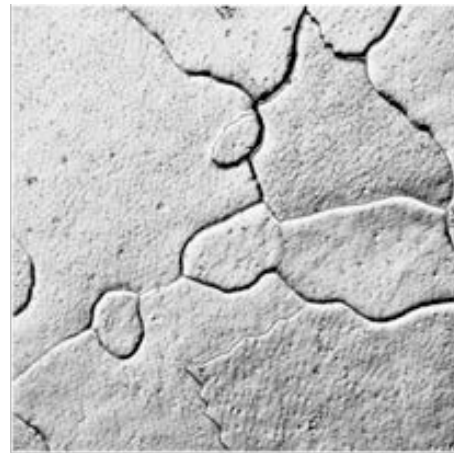
図 2.5 C21 合金の示差走査熱量測定結果

#### 2.3.1.2 溶体化処理による微細組織の変化

最適な溶体化処理温度を選定するため、光学顕微鏡を用いて鑄造組織の有無を観察した。473～553 K で溶体化処理した C21 合金の組織写真を図 2.6 に、C7'合金の組織写真を図 2.7 に示す。C21 合金の 513 K と C21、C7'合金の 533、553 K で溶体化処理した試料では、再結晶組織が観察され結晶粒内に鑄造組織が確認できなかった。よって、これらを溶体化処理温度とした。



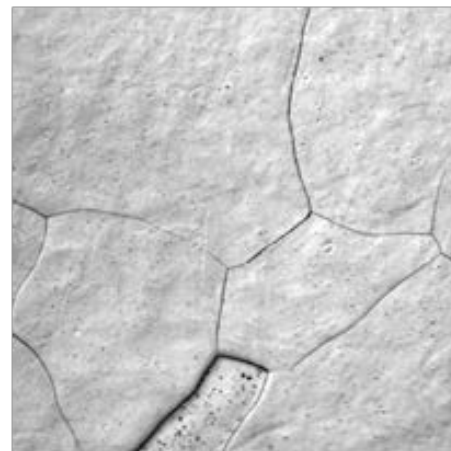
473 K



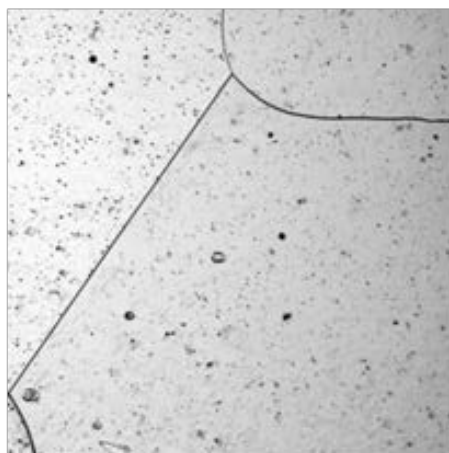
493 K



513 K



533 K



553 K

図 2.6 C21 合金の溶体化処理後の微細組織

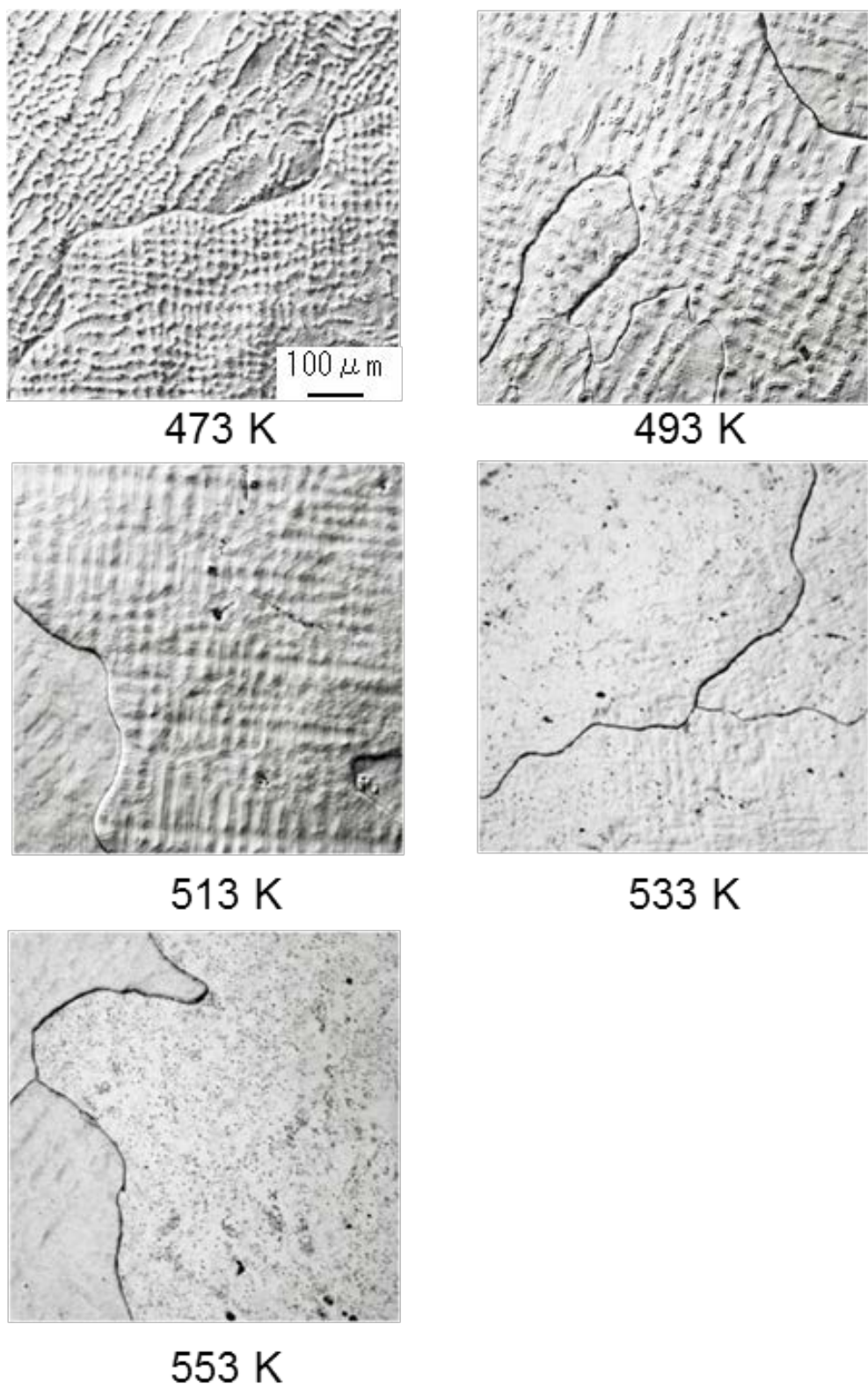


図 2.7 C7合金の溶体化処理後の微細組織



## 2.3.2 時効硬化挙動に及ぼす時効条件の影響

### 2.3.2.1 自然時効処理による時効硬化挙動

一般に鉛合金は時効処理を加えると、機械的特性が著しく向上することが知られている<sup>23)・31)</sup>。ここでは自然時効処理をC21、C7'合金に施した際の時効硬化挙動について述べる。513、533 及び 553 Kの溶体化処理材に自然時効処理を施した試料の時効硬化曲線を図 2.8～2.13 に示す。また、これらの硬さ測定値は表 2.4 にまとめて示す。

全ての条件の中で最も高い硬さが得られたのは、C21、C7'合金ともに 533 K 溶体化処理材であった。溶体化処理温度に着目すると 513 K 溶体化処理材は、24 hr を越えると硬さが低下した。つまり、加熱温度が低いために溶体化処理が不十分であり、完全な固溶体にならず自然時効処理では析出が十分に起こらなかったと考えられる。また、533 K、553 K 溶体化処理材は、24 hr を越えても硬さが上昇した。つまり、完全なあるいは完全に近い固溶体になったと考えられる。そして、553 K 溶体化処理材は C21、C7'合金ともに 533 K 溶体化処理材よりも溶体化が進行したため、内部欠陥などの析出サイトが減少した、あるいは結晶粒成長を引き起こしたことにより、533 K 溶体化処理材ほど硬化しなかったと考えられる。C21 合金と C7'合金を比較すると、533、553 K 溶体化処理材ともに C21 合金は硬化の立ち上がりが早く、最大硬さも高いことが明らかとなった。これは、Ba の添加により析出物の生成が促進され自然時効処理により析出物が均一に分散したためであると考えられる。これらの結果は、C21 合金が格子の製造工程により適していることを示している。



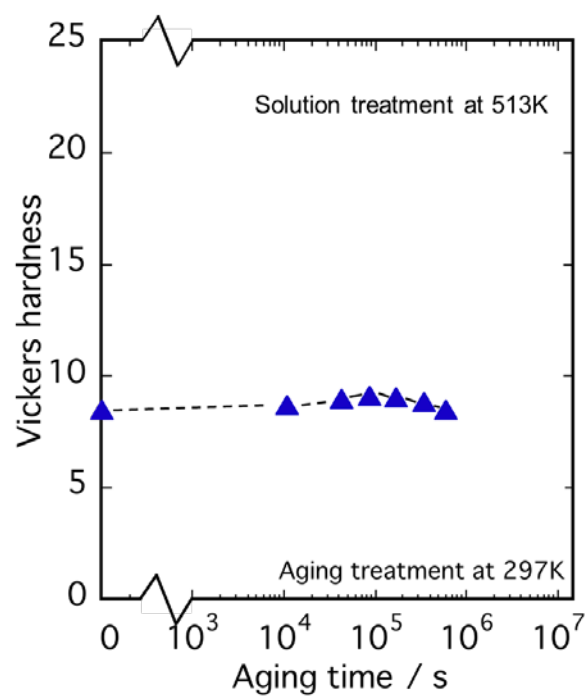


図 2.8 513 K 溶体化処理材に自然時効処理を施した C21 合金の時効硬化曲線

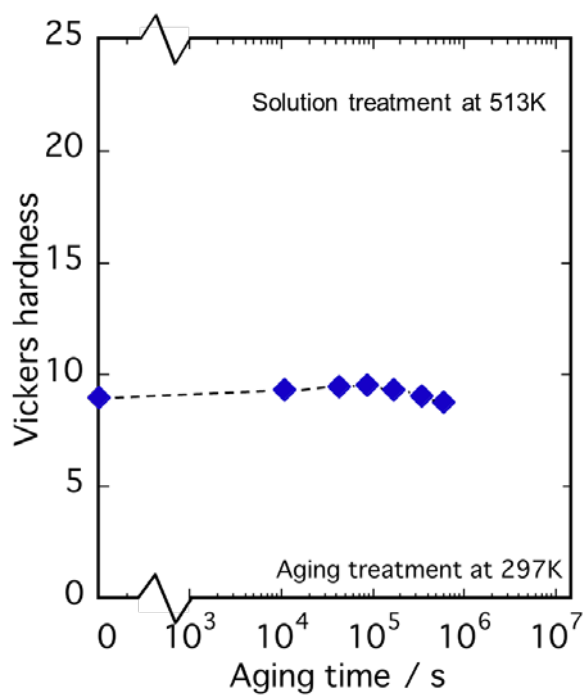


図 2.9 513 K 溶体化処理材に自然時効処理を施した C7' 合金の時効硬化曲線

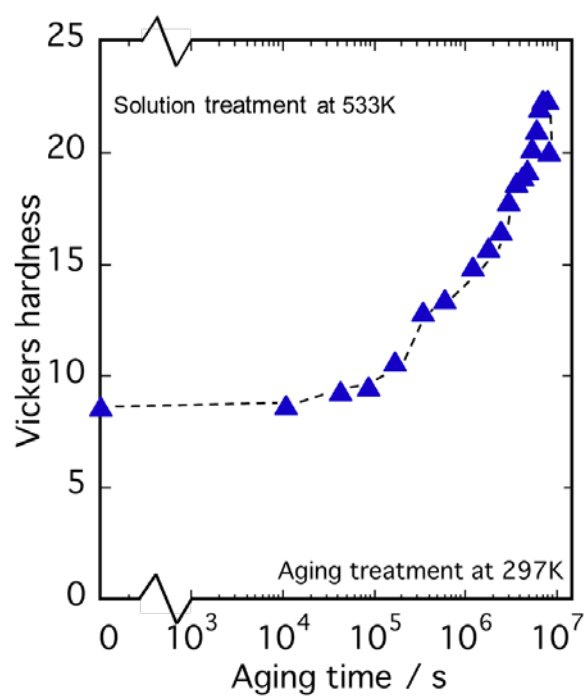


図 2.10 533 K 溶体化処理材に自然時効処理を施した C21 合金の時効硬化曲線

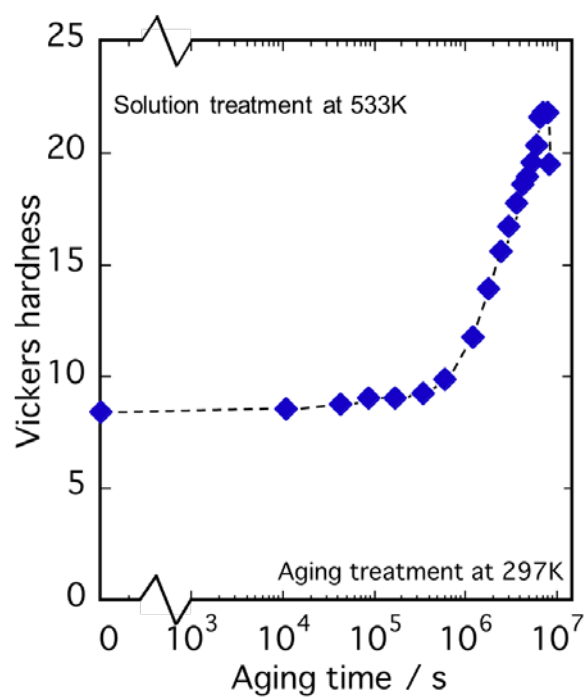


図 2.11 533 K 溶体化処理材に自然時効処理を施した C7' 合金の時効硬化曲線

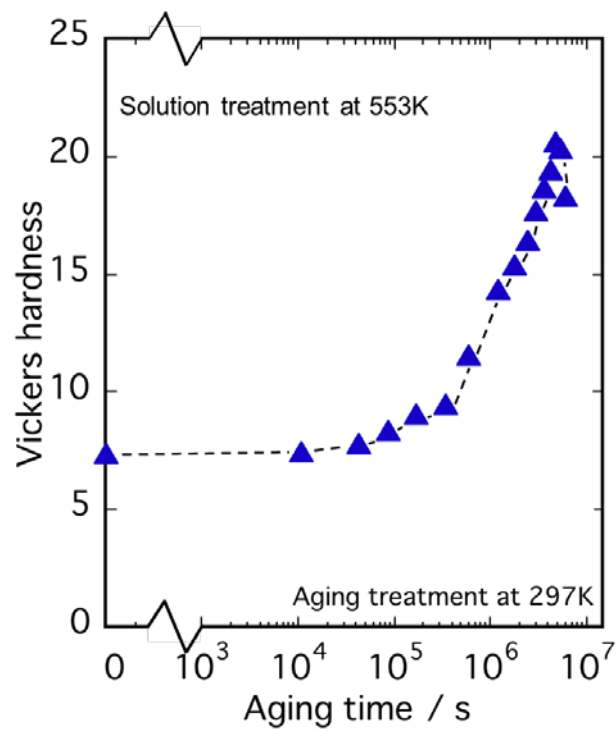


図 2.12 553 K 溶体化処理材に自然時効処理を施した C21 合金の時効硬化曲線

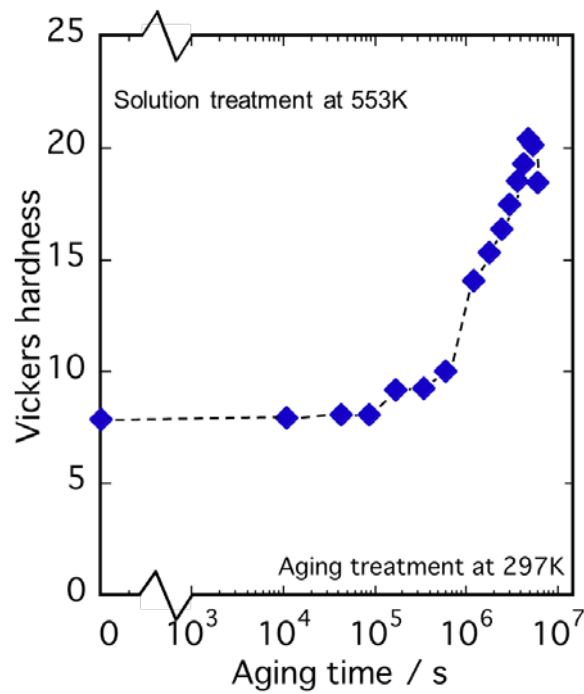


図 2.13 553 K 溶体化処理材に自然時効処理を施した C7' 合金の時効硬化曲線

表 2.4 溶体化処理温度、自然時効時間の変化と硬さ測定値

Aging Time / s	Solution Treatment at 513 K		Solution Treatment at 533 K		Solution Treatment at 553 K	
	C21 / HV	C7' / HV	C21 / HV	C7' / HV	C21 / HV	C7' / HV
1.0x10 <sup>2</sup>	8.5	9.0	8.6	8.4	7.4	7.9
1.1x10 <sup>4</sup>	8.7	9.3	8.7	8.6	7.4	7.9
4.3x10 <sup>4</sup>	9.0	9.5	9.3	8.8	7.8	8.1
8.6x10 <sup>4</sup>	9.1	9.6	9.5	9.1	8.4	8.1
1.7x10 <sup>5</sup>	9.1	9.3	10.7	9.1	9.1	9.2
3.5x10 <sup>5</sup>	8.9	9.1	12.9	9.3	9.5	9.3
6.0x10 <sup>5</sup>	8.5	8.8	13.4	9.9	11.6	10.0
1.2x10 <sup>6</sup>	—	—	14.9	11.8	14.4	14.1
1.8x10 <sup>6</sup>	—	—	15.7	13.9	15.4	15.3
2.4x10 <sup>6</sup>	—	—	16.5	15.6	16.4	16.3
3.0x10 <sup>6</sup>	—	—	17.9	16.7	17.7	17.5
3.6x10 <sup>6</sup>	—	—	18.7	17.8	18.7	18.5
4.2x10 <sup>6</sup>	—	—	18.9	18.6	19.4	19.3
4.8x10 <sup>6</sup>	—	—	19.2	19.0	20.6	20.4
5.4x10 <sup>6</sup>	—	—	20.2	19.6	20.4	20.1
6.0x10 <sup>6</sup>	—	—	21.0	20.4	18.3	18.5
6.7x10 <sup>6</sup>	—	—	22.0	21.6	—	—
7.3x10 <sup>6</sup>	—	—	22.4	21.8	—	—
7.9x10 <sup>6</sup>	—	—	22.4	21.8	—	—
8.5x10 <sup>6</sup>	—	—	20.1	19.5	—	—

### 2.3.2.2 二段時効による時効硬化挙動

ここでは、自然時効処理後に人工時効処理を施した際の時効硬化挙動について述べる。513、533 及び 553 K 溶体化処理材に自然時効処理を 0、48 及び 168 hr 施し、人工時効処理を施した試料の時効硬化曲線を図 2.14～2.19 に示す。なお、自然時効処理 0 hr は、人工時効処理のみ行った場合に相当する。また、これらの硬さ測定値は表 2.5～2.7 に示す。溶体化処理温度に着目すると、513 K 溶体化処理材は 533 K 溶体化処理材よりも低い硬さを示した。これは 513 K では溶体化処理が不十分であるため、その後の時効処理でも硬さが上昇しなかったと考えられる。また、全処理条件中で最も高い硬さが得られたのは、C21 合金は 533 K 溶体化処理材であり、C7' 合金は 553 K 溶体化処理材であった。このことから、C21 合金と C7' 合金では最適な溶体化処理温度が異なると考えられる。自然時効処理の保持時間に着目すると、自然時効処理を行わない場合は、その後の人工時効処理による硬さの上昇がほとんど見られず、自然時効処理の保持時間が長いほど高い硬さを示すことが判明した。

以上のように、人工時効に先立つ自然時効の有無や処理時間が、その後の人工時効における時効硬化挙動に影響を及ぼすことが明らかとなった。このような二段時効現象は、Al基合金では良く知られているが、Pb-Ca系合金での報告はわずかである。また、Al基合金における析出過程では、過飽和固溶体中の過飽和溶質原子が、G.P.ゾーン、中間相析出物を経て、安定相析出物になるとされ、これらが機械的特性の向上に寄与するとしている。しかし、二段時効では低温での時効処理で形成されたG.P.ゾーンがその後の高温時効処理に対して有効に作用する場合とそうでない場合があるとされる<sup>33)</sup>。したがって、C21 合金では、Al基合金と同様に、過飽和固溶体の自然時効で準安定相あるいはG.P.ゾーンが形成されるとともに、これを核として、その後の人工時効において中間相や安定相である析出物が析出し、二段時効が有効に作用するものと考えられる。なお、自然時効による析出物については「2.3.3」にて詳細を述べる。

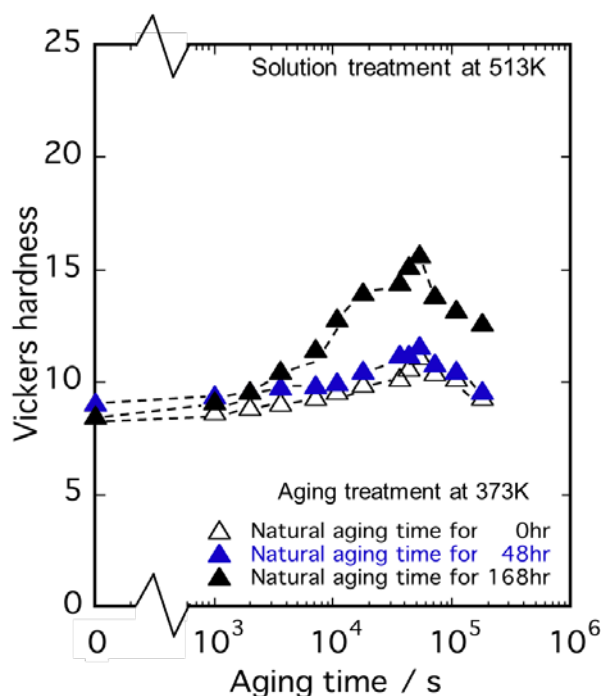


図 2.14 513 K 溶体化処理材に二段時効処理を施した C21 合金の時効硬化曲線

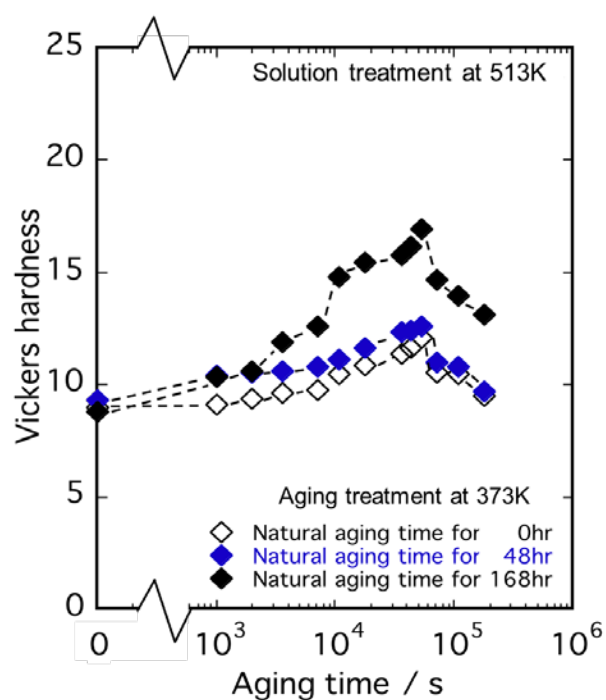


図 2.15 513 K 溶体化処理材に二段時効処理を施した C7' 合金の時効硬化曲線

表 2.5 513 K 溶体化処理材に二段時効処理を施した場合の硬さ測定値

Aging Time / s	Solution Treatment at 513 K (Artificial Aging at 373 K after Natural Aging)					
	C21 / HV			C7' / HV		
	Natural Aging Time / hr			Natural Aging Time / hr		
	0	48	168	0	48	168
$1.0 \times 10^2$	8.5	9.1	8.5	9.0	9.3	8.8
$1.0 \times 10^3$	8.8	9.5	9.2	9.1	10.4	10.3
$2.0 \times 10^3$	8.9	9.6	9.6	9.4	10.6	10.6
$3.6 \times 10^3$	9.1	9.8	10.5	9.6	10.6	11.9
$7.2 \times 10^3$	9.4	9.9	11.5	9.8	10.8	12.6
$1.1 \times 10^4$	9.7	10.0	12.9	10.5	11.1	14.8
$1.8 \times 10^4$	9.9	10.5	14.0	10.8	11.6	15.4
$3.6 \times 10^4$	10.2	11.3	14.5	11.4	12.4	15.8
$4.3 \times 10^4$	10.6	11.3	15.2	11.7	12.4	16.2
$5.4 \times 10^4$	11.2	11.7	15.7	12.1	12.6	16.9
$7.2 \times 10^4$	10.5	10.9	13.9	10.5	11.0	14.7
$1.1 \times 10^5$	10.2	10.6	13.3	10.5	10.8	13.9
$1.8 \times 10^5$	9.4	9.6	12.7	9.5	9.7	13.1

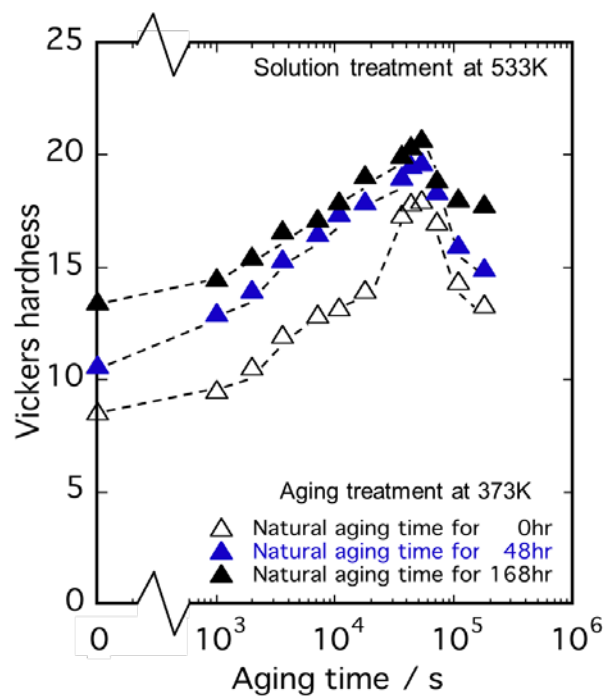


図 2.16 533 K 溶体化処理材に二段時効処理を施した C21 合金の時効硬化曲線

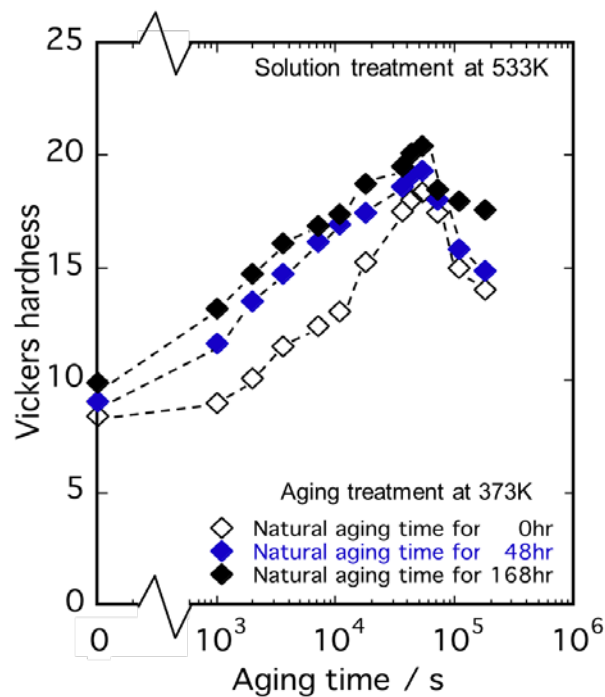


図 2.17 533 K 溶体化処理材に二段時効処理を施した C7' 合金の時効硬化曲線

表 2.6 533 K 溶体化処理材に二段時効処理を施した場合の硬さ測定値

Aging Time / s	Solution Treatment at 533 K (Artificial Aging at 373 K after Natural Aging)					
	C21 / HV			C7' / HV		
	Natural Aging Time / hr			Natural Aging Time / hr		
	0	48	168	0	48	168
$1.0 \times 10^2$	8.6	10.7	13.5	8.4	9.1	9.9
$1.0 \times 10^3$	9.5	13.0	14.6	9.0	11.6	13.2
$2.0 \times 10^3$	10.6	14.1	15.5	10.1	13.5	14.8
$3.6 \times 10^3$	12.0	15.4	16.7	11.5	14.7	16.1
$7.2 \times 10^3$	13.0	16.5	17.2	12.4	16.2	16.9
$1.1 \times 10^4$	13.2	17.5	18.0	13.0	17.0	17.4
$1.8 \times 10^4$	14.0	17.9	19.1	15.3	17.4	18.7
$3.6 \times 10^4$	17.4	19.1	20.0	17.5	18.6	19.5
$4.3 \times 10^4$	17.9	19.6	20.4	18.0	19.1	20.1
$5.4 \times 10^4$	18.0	19.7	20.7	18.4	19.3	20.4
$7.2 \times 10^4$	17.1	18.4	18.9	17.4	18.0	18.5
$1.1 \times 10^5$	14.4	16.0	18.1	15.0	15.9	17.9
$1.8 \times 10^5$	13.4	15.0	17.9	14.0	14.9	17.6

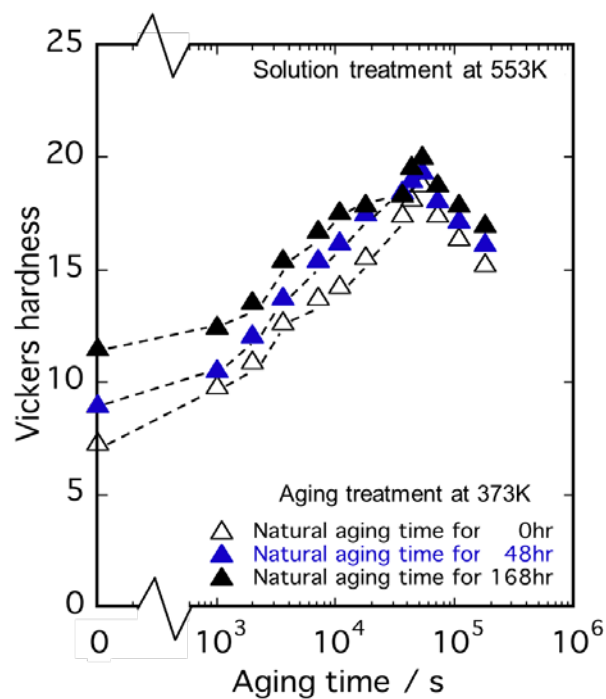


図 2.18 553 K 溶体化処理材に二段時効処理を施した C21 合金の時効硬化曲線



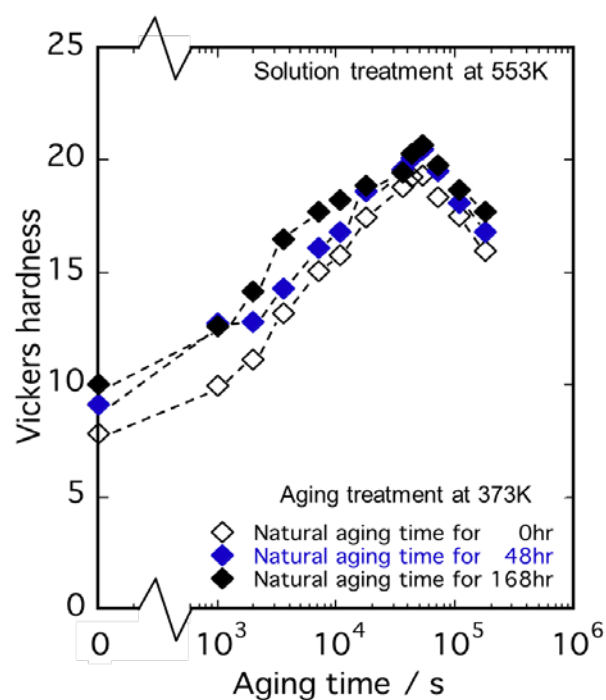


図 2.19 553 K 溶体化処理材に二段時効処理を施した C7' 合金の時効硬化曲線

表 2.7 553 K 溶体化処理材に二段時効処理を施した場合の硬さ測定値

Aging Time / s	Solution Treatment at 553 K (Artificial Aging at 373 K after Natural Aging)					
	C21 / HV			C7' / HV		
	Natural Aging Time / hr			Natural Aging Time / hr		
	0	48	168	0	48	168
$1.0 \times 10^2$	7.4	9.1	11.6	7.9	9.1	10.0
$1.0 \times 10^3$	9.9	10.6	12.5	9.9	12.7	12.6
$2.0 \times 10^3$	11.0	12.2	13.6	11.1	12.8	14.1
$3.6 \times 10^3$	12.7	13.8	15.5	13.2	14.3	16.5
$7.2 \times 10^3$	13.8	15.5	16.8	15.1	16.1	17.7
$1.1 \times 10^4$	14.4	16.3	17.6	15.8	16.8	18.3
$1.8 \times 10^4$	15.6	17.6	17.9	17.5	18.6	18.8
$3.6 \times 10^4$	17.5	18.6	18.4	18.8	19.6	19.4
$4.3 \times 10^4$	18.2	19.1	19.6	19.3	20.1	20.3
$5.4 \times 10^4$	18.8	19.5	20.1	19.4	20.5	20.7
$7.2 \times 10^4$	17.5	18.2	18.9	18.3	19.5	19.7
$1.1 \times 10^5$	16.5	17.2	18.0	17.5	18.1	18.7
$1.8 \times 10^5$	15.3	16.2	17.1	16.0	16.8	17.7

### 2.3.3 微細組織に及ぼす自然時効処理の影響

自然時効処理による硬化、更には二段時効処理による硬化は、溶体化処理後の自然時効による析出硬化が原因と考えられる。そこで、自然時効処理によって生成した析出物の析出形態を調査するために透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて微細組織観察を行った。

図 2.20 は 533 K 溶体化処理材に自然時効処理を 168 hr 施した C21 合金の TEM 観察像である。TEM 観察像から、結晶粒内に微細な析出物と見られる粒子が均一に分散していることが確認できた。また、析出物の粒径は約 6 nm であった。このことから、自然時効による微細な析出物を核として、その後の人工時効において析出物が析出し、機械的強度が向上したと考えられる。なお、この微細な析出物は電子線を絞って照射すると消失してしまうため明視野のみの観察しかできなかった。更に、これらの析出物は、マトリックスに対して明瞭なコントラストを有して存在しており、母相と非整合であると推定される。よって、C21 合金において、自然時効により析出する析出物は母相に対して整合である G.P.ゾーンのようなものではなく、準安定相として析出するものと考えられる。

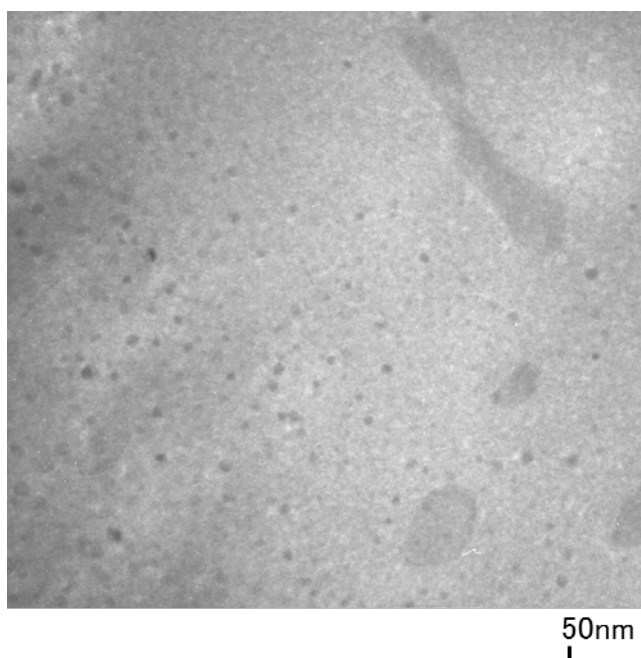


図 2.20 533 K 溶体化処理材に自然時効処理を 168 hr 施した C21 合金の TEM 観察像

#### 2.3.4 微小領域の硬さに及ぼす時効処理の影響

TEM 観察の結果から、析出物のサイズは粒径が約 6 nm であった。そこで析出物の析出サイトを調査するためダイナミック超微小硬度計を使用して、硬さ測定を行った。

##### 2.3.4.1 鑄造まま材と溶体化処理材の超微小硬度測定

鑄造まま材と溶体化処理材の微小領域における硬さを調査した。結果を図 2.21、図 2.22 に示す。また、これらの硬さ測定値は表 2.8、2.9 に示す。

鑄造まま材では、C21 合金のデンドライト境界が最も高い硬さを示した。これは、鑄造時にデンドライト境界に生じた偏析の影響であると考えられる。

一方、533 K 溶体化処理材はデンドライト境界が消失し、再結晶組織が観察された。硬さも結晶粒内の方が結晶粒界よりも高く、C21 合金と C7' 合金はほぼ同じ硬さを示し、溶体化処理が適正に行なわれたと考えられる。

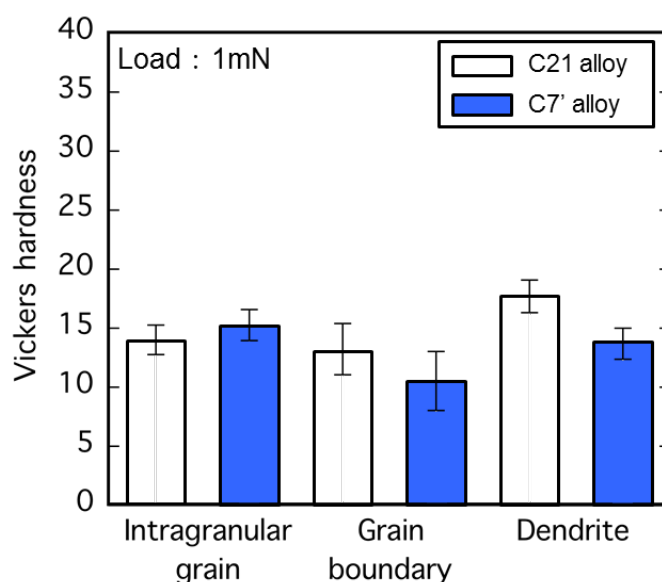


図 2.21 C21、C7' 合金の鑄造まま材における結晶粒内、結晶粒界、デンドライト境界の硬さ

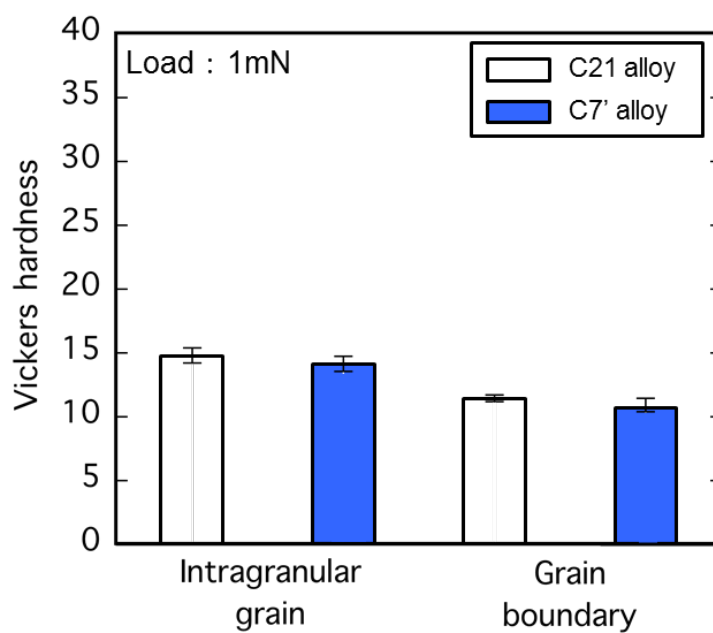


図 2.22 C21、C7' 合金の 533 K 溶体化処理材における結晶粒内、結晶粒界の硬さ

表 2.8 C21、C7' 合金の鋳造まま材における結晶粒内、結晶粒界、デンドライト境界の硬さ測定値

Intergranular grain		Grain boundary		Dendrite	
C21 / HV	C7' / HV	C21 / HV	C7' / HV	C21 / HV	C7' / HV
13.7	15.3	13.3	10.5	17.7	13.7

表 2.9 C21、C7' 合金の 533 K 溶体化処理材における結晶粒内、結晶粒界の硬さ測定値

Intergranular grain		Grain boundary	
C21 / HV	C7' / HV	C21 / HV	C7' / HV
14.8	14.1	11.5	10.9

#### 2.3.4.2 自然時効及び人工時効処理による超微小硬度の変化

533 K 溶体化処理材に自然時効処理と人工時効処理を施した試料の微小領域における硬さを調査した。図 2.23 に自然時効処理の亜時効材、図 2.24 に自然時効処理のピーク時効材、図 2.25 に人工時効処理の亜時効材、図 2.26 に人工時効処理のピーク時効材の結晶粒内、結晶粒界の硬さの関係を示す。また、これらの硬さ測定値を表 2.10～2.13 に示す。533 K 溶体化処理材と自然時効処理材、人工時効処理材を比較すると、各時効処理材は高い硬さを示した。これは、時効処理によって析出物が生成したためと考えられる。

次に、自然時効処理材では C21 合金の亜時効材およびピーク時効材は、ともに C7'合金より高い硬さを示した。また、人工時効処理材も、自然時効処理材と同様に、C21 合金の方が C7'合金よりも高い硬さを示した。これは、C21 合金の添加元素である Ba が析出物の生成を促進させ、時効時間に伴い析出物が均一に分散したためと考えられる。

微小領域の硬さは、いずれの試料においても結晶粒内は、結晶粒界よりも高い硬さを示した。つまり、析出物は結晶粒界よりも結晶粒内に優先的に生成したと考えられる。よって、自然時効処理および人工時効処理を施した際の析出物の析出サイトは、結晶粒内に存在すると考えられる。

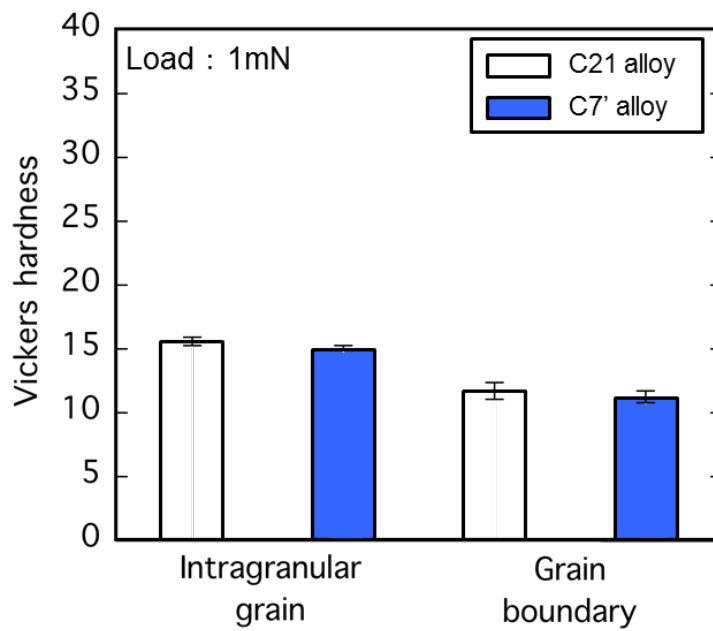


図 2.23 自然時効処理を 96 hr 施した C21、C7' 合金の結晶粒内、結晶粒界の硬さ

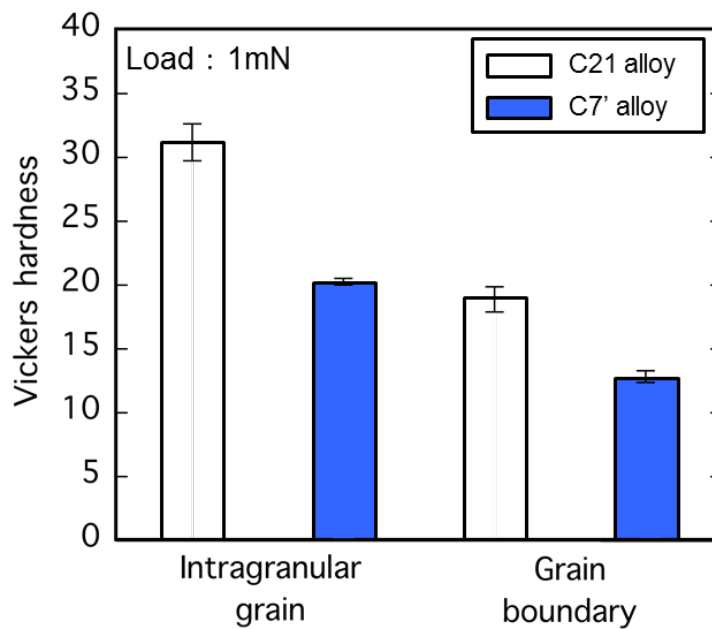


図 2.24 自然時効処理を 2184 hr 施した C21、C7' 合金の結晶粒内、結晶粒界の硬さ

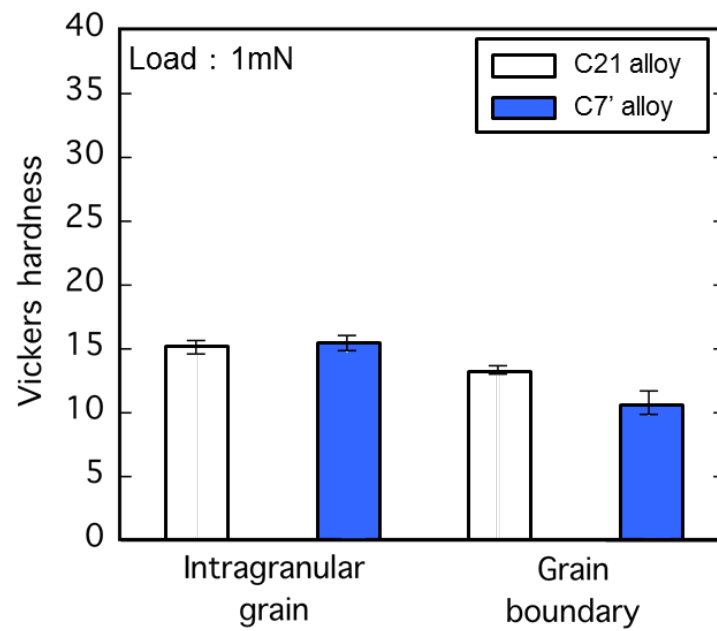


図 2.25 人工時効処理を 1 hr 施した C21、C7' 合金の結晶粒内、結晶粒界の硬さ

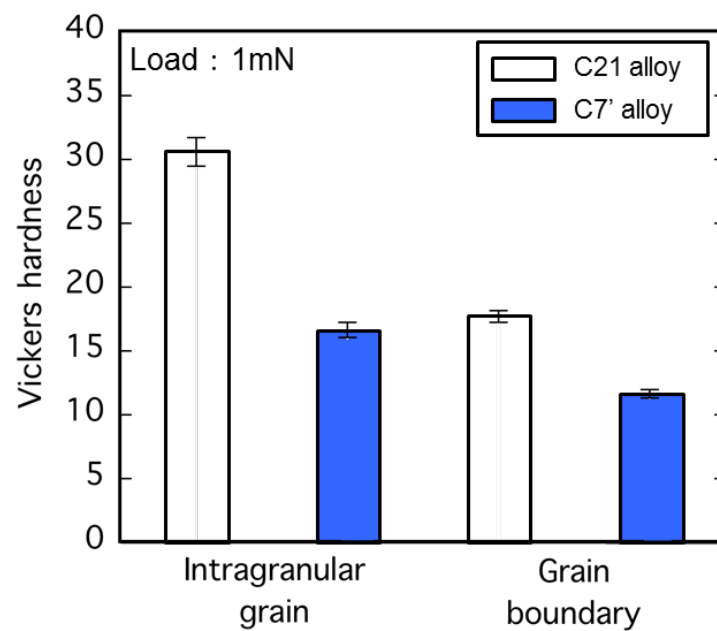


図 2.26 人工時効処理を 15 hr 施した C21、C7' 合金の結晶粒内、結晶粒界の硬さ

表 2.10 自然時効処理を 96 hr 施した C21、C7' 合金の  
結晶粒内、結晶粒界の硬さ測定値

Intergranular grain		Grain boundary	
C21 / HV	C7' / HV	C21 / HV	C7' / HV
15.6	15.0	11.7	11.2

表 2.11 自然時効処理を 2184 hr 施した C21、C7' 合金の  
結晶粒内、結晶粒界の硬さ測定値

Intergranular grain		Grain boundary	
C21 / HV	C7' / HV	C21 / HV	C7' / HV
31.2	20.3	18.9	12.8

表 2.12 人工時効処理を 1 hr 施した C21、C7' 合金の  
結晶粒内、結晶粒界の硬さ測定値

Intergranular grain		Grain boundary	
C21 / HV	C7' / HV	C21 / HV	C7' / HV
15.1	15.5	13.4	10.8

表 2.13 人工時効処理を 15 hr 施した C21、C7' 合金の  
結晶粒内、結晶粒界の硬さ測定値

Intergranular grain		Grain boundary	
C21 / HV	C7' / HV	C21 / HV	C7' / HV
30.5	16.6	17.7	11.7



#### 2.3.4.3 二段時効処理による超微小硬度の変化

533 K 溶体化処理材の自然時効処理後に人工時効処理を施す二段時効処理材の微小領域における硬さを調査した。図 2.27 に二段時効処理の垂時効材、図 2.28 に二段時効処理のピーク時効材の結晶粒内、結晶粒界の硬さを示す。また、これらの硬さ測定値を表 2.14、2.15 に示す。

二段時効処理材では C21 合金の垂時効材、ピーク時効材は、ともに C7'合金より高い硬さを示した。これは、Ba を添加することにより自然時効処理で生成した微細な析出物が、二段時効処理の二段目である人工時効処理で成長し、均一に分散した、あるいは自然時効処理で生成された析出物を核として人工時効処理時に安定相が析出したため高い硬さを示したと考えられる。次に、微小領域の硬さは、いずれの試料においても結晶粒内は、結晶粒界よりも高い硬さを示した。つまり、自然時効処理材および人工時効処理材と同様に析出物は、結晶粒内に優先的に生成され则认为られる。よって、二段時効処理を施した際の析出物の析出サイトは、結晶粒内に存在すると考えられる。

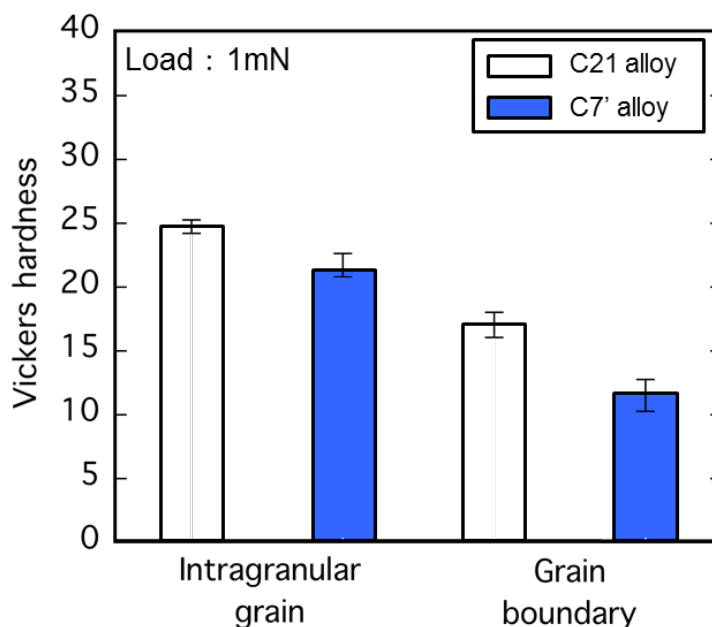


図 2.27 二段時効処理を 168 hr + 1 hr 施した C21、C7' 合金の結晶粒内、結晶粒界の硬さ

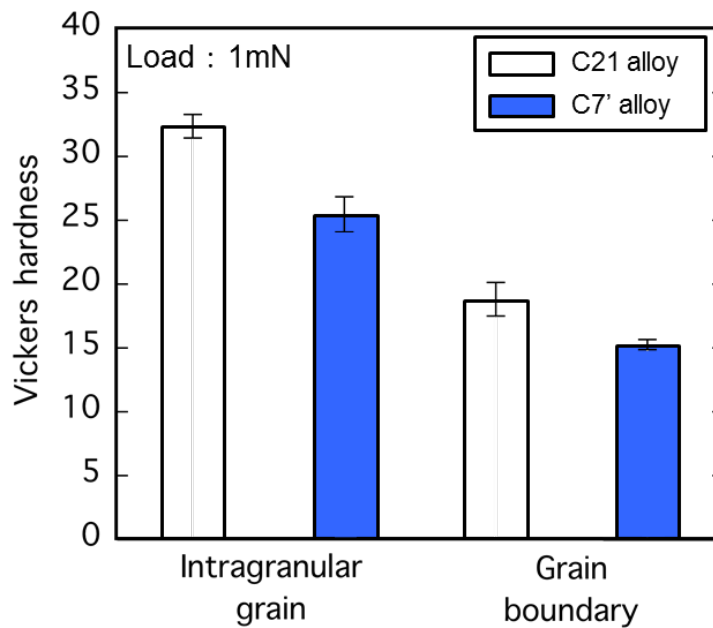


図 2.28 二段時効処理を 168 hr + 15 hr 施した C21、C7' 合金の結晶粒内、結晶粒界の硬さ

表 2.14 二段時効処理を 168 hr + 1 hr 施した C21、C7' 合金の結晶粒内、結晶粒界の硬さ測定値

Intergranular grain		Grain boundary	
C21 / HV	C7' / HV	C21 / HV	C7' / HV
24.7	21.7	17.1	11.5

表 2.15 二段時効処理を 168 hr + 15 hr 施した C21、C7' 合金の結晶粒内、結晶粒界の硬さ測定値

Intergranular grain		Grain boundary	
C21 / HV	C7' / HV	C21 / HV	C7' / HV
32.4	25.5	18.8	15.3

## 2.4 本章のまとめ

本章では、Pb-Ca-Sn 合金の時効硬化挙動に及ぼす Ba 添加の影響について Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金（C21 合金）と Pb-Ca-Sn 合金（C7'合金）を用いて系統的な実験を行い、以下のことを明らかにした。

- （1）C21、C7'合金の最適な溶体化処理温度は 533 K であった。
- （2）自然時効処理を施すと C21 合金は C7'合金よりも硬化の立ち上がりが早く高い最大硬さを示した。
- （3）C21 合金は、人工時効に先立つ自然時効の有無や処理時間が、その後の人工時効における硬化挙動に影響を及ぼすことを見出した。この現象は、自然時効で準安定相の析出物が生成し、これが人工時効における中間相や安定相である析出物の核として作用するためと考えられる。
- （4）C21 合金は、二段時効処理を施すと自然時効処理の保持時間が長い試料ほど最大硬さが高くなった。これは、二段時効処理の一段目で析出物が均一に分散し、二段目でこれらを核として成長し、微細な析出物が均一に分散したため硬さが上昇したと考えられる。
- （5）TEM 観察の結果、結晶粒内全面に微細な析出物が均一に分散しており、析出物の粒径は約 6 nm であることが明らかとなった。これは準安定相析出物と考えられる。
- （6）超微小硬度測定の結果、全ての条件において C21、C7'合金ともに結晶粒界の硬さが最も低いことが確認できた。つまり、析出物は結晶粒界よりも結晶粒内に優先的に生成されると考えられる。

## 第3章 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の機械的性質に及ぼす 圧延の影響

### 3.1 緒 言

1980 年代、自動車用鉛蓄電池の格子合金は生産性の向上を目的として、鉛合金の圧延条、連続鋳造条及び、連続鋳造圧延条を用いた格子の連続製法の検討が盛んになった。この取り組みの先駆けの一つとして、PrengamanらのPb-Ca-Sn合金の冷間圧延に関する米国特許が挙げられる<sup>34)</sup>。ここでは、より短い時効時間内にスラブの冷間圧延を行なうことで、高い機械的特性が得られるとしている。1980 年にスペインのマドリッドで開催されたPb80 (7<sup>th</sup> International Conference on Lead) では、連続条の製法や格子加工技術に関する様々な取り組みが発表されている<sup>35)</sup>。現在では、Pb-Ca-Sn合金圧延条を用いた正極格子はブックモールド式鋳造格子と並び、鉛蓄電池の正極格子製法の主流の一つとなっている。ところで、鉛合金の圧延材に関する金属学的な研究は、鋳造材と比較して多くないようである。PrengamanはPb-Ca-Sn合金の圧延条の機械的性質を調査し、圧下率に最適値があることを指摘し、また鋳造時のSnの偏析や析出物の影響を示唆している<sup>21),36)</sup>。HilgerらはPb-Ca-Sn合金について鋳造後の熱処理、圧下率、時効と硬さの関係を調査し、圧延材では時効、過時効、再結晶が競争的に起きていると述べている<sup>37),38)</sup>。Miraglioらも高圧下率の冷間圧延材では再結晶が析出強化に勝り、硬さが低下すると述べている<sup>39)</sup>。以上のように、Pb-Ca-Sn合金圧延材の機械的性質は時効と再結晶によって変化することが知られている。一方、アルミニウム合金の機械的性質に、集合組織が影響を及ぼすことが知られている。多結晶体を強く加工すると、個々の結晶の方位の分布が全くでたらめではなく、ある傾向を示すようになる。このように、優先方位を持つ場合の組織を集合組織と呼ぶ<sup>40)</sup>。集合組織は塑性加工や熱処理により形成され、圧延により形成される圧延集合組織や金属の再結晶後に観察される再結晶集合組織が知られており、材料の異方性という点で重要である。

そこで本章では、冷間圧延および温間圧延された Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金(C21)を用い、また比較材として Ba を添加していない Pb-Ca-Sn 合金(C7')を使用して、時効硬化挙動と機械的性質の変化を明らかにした。また、光学顕微鏡を用いた圧延組織の観察と、X 線回折による集合組織の生成についても検討した。

## 3.2 実 験

### 3.2.1 試 料

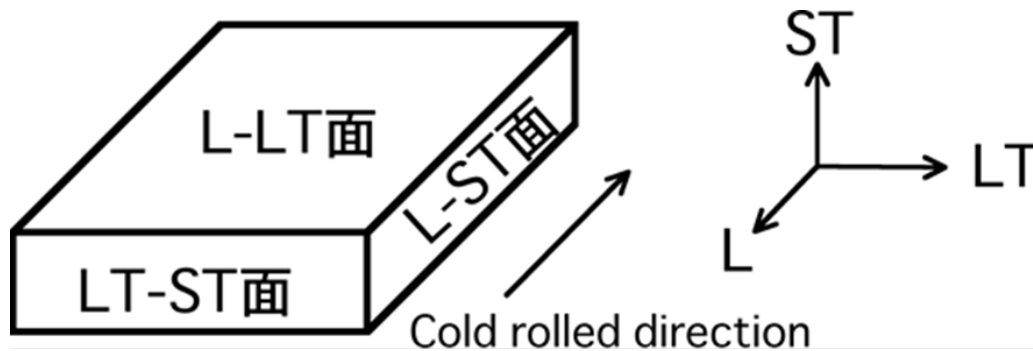
本研究では供試材として冷間圧延および温間圧延された Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金 (C21)を用い、また比較材として Ba を添加していない Pb-Ca-Sn 合金(C7')を使用した。冷間圧延は室温で行い、温間圧延は 323 K まで試料を加熱した後に圧延を行った。それぞれの試料の圧下率は、冷間圧延材では 0、40、60 及び 90 %とし、温間圧延材については、冷間圧延材のデータを基に最も優れた機械的性質を有し、かつ圧延中に動的な回復・再結晶が生じにくい圧下率 40 %とした。合金組成を表 3.1 に示す。

表 3.1 試料の組成

(mass %)				
Alloy	Pb	Ca	Sn	Ba
C21	98.948	0.044	1.000	0.008
C7'	98.572	0.048	1.380	-

### 3.2.2 光学顕微鏡 (OM) による組織観察

圧延組織と再結晶組織の形成の有無を調査するため、光学顕微鏡による組織観察を行った。試験片は冷間又は温間圧延された C21、C7'合金と、試料の製造履歴の消去と析出物の固溶のため溶体化処理を施した圧延材を使用し、ファインカッターを用いて図 3.1 に示すように、LT-ST 面、L-LT 面、L-ST 面を切り出した。なお、溶体化処理はソルトバスを用いて熱処理温度 553 K、保持時間 2 ks で行った。次に、光学顕微鏡による組織観察用試料の作製は、エメリー紙による研磨、バフ研磨、乳酸 25 ml と過酸化水素水 50 ml の混合液による化学研磨および蒸留水 100 ml、セモリブデン酸六アンモニウム四水和物 10 g、クエン酸水和物 25 g の混合液によるエッチングという手順で行い、その後光学顕微鏡により組織観察を行った。



(L : Longitudinal, LT : Long Transverse, ST : Short Transverse)

図 3.1 鉛圧延材の組織観察面

### 3.2.3 X線回折

圧延集合組織と再結晶集合組織の形成を調査するため、圧延材の圧延面に平行な L-LT面と圧延方向に平行な L-ST面の X線回折分析を行い、低指数結晶面 (200) と (220) の存在量を比回折強度から評価した<sup>41),42)</sup>。比回折強度は、ピーク回折強度比とランダム試料の代わりとして ICDD (International Centre for Diffraction Data) カードの強度比との比で表した。L-ST面は、それぞれの圧延材からファインカッターで L-ST面を切り出し、エメリー紙による研磨を行なうことで調製した。なお、圧下率の高い試料は板厚が薄いため、数枚重ねて接着した後、研磨を行い X線回折用試料とした。X線回折は、X線回折装置 (SIMADZU、XRD-6100) を使用し、測定条件はターゲット : Cu-K $\alpha$ 、管電圧 : 40 kV、管電流 : 20 mA、走査速度 : 2 deg./min、ステップ幅 : 0.2 deg.、走査角度 ( $2\theta$ ) : 20~80 degreeとした。

### 3.2.4 硬さ測定

人工時効処理による時効硬化挙動を調査するため、下記の条件で人工時効処理を施した試験片のビッカース硬さ測定を行った。ビッカース硬さ測定用試験片の作製は、それぞれの圧延材から、カッターナイフにより試験片を切り出し、図 3.2 の形状にした後、エメリー紙を用いて手研磨を行った。時効硬化曲線を作製するため、各試験片に時効処理を施した。時効処理には人工時効のみと、自然時効後に人工時効を施した二段時効の二種類があるが、本実験では人工時効のみを行い、オイルバスを用いて加熱温度を 353、373 及び 393 K、保持時間を 0.28 (1 ks)、0.56 (2 ks)、1、2、3、5、10、12、15、20、30 及び 50 hr とし、それぞれの時間毎に硬さを測定し、時効硬化曲線

を作成した。硬さ測定は、マイクロビッカース硬さ試験機（SHIMAZU, M-86076）を使用し、測定条件は、試験力 490 mN（50 gf）、保持時間を 30 s とした。

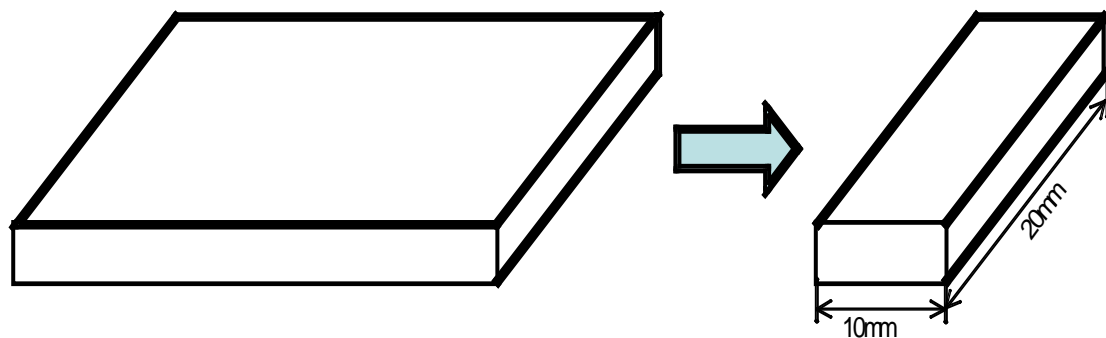


図 3.2 試験片の切り出し

### 3.2.5 引張試験

機械的性質に及ぼす冷間と温間圧延の影響を調査するため、引張試験を行った。引張試験片を作製するため、圧延材試料をシリコンオイルバスにより時効処理を行った。時効処理条件は、加熱温度を 373 K、保持時間を 0、180、360 及び 720 ks とした。その後、NC ワイヤークッタ（FANUC、ROBOCUT  $\alpha$ -OiB）を用い、図 3.3 の形状に切断した後、エメリー紙を用いて手研磨で寸法出しを行った。本実験では総合環境試験装置（鷺宮製作所、FT-10）を使用し、試験は室温で、クロスヘッド速度は 0.08 mm/s とした。

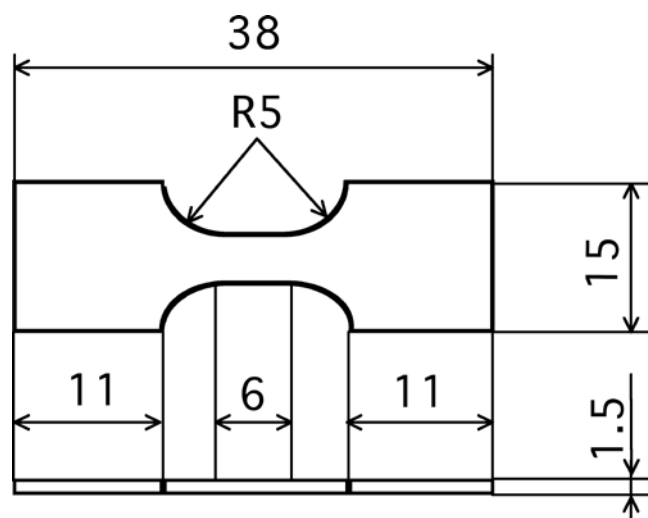


図 3.3 引張試験片の寸法（単位：mm）

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 微細組織と圧下率の関係

微細組織と圧下率の関係を調査するため、光学顕微鏡により C21、C7'合金の casting 材と冷間圧延材の光学顕微鏡 (OM) による組織観察を行い、結果を図 3.4~3.7 に示した。図 3.4 は C21 合金と C7'合金の casting 材の OM 観察写真であり、結晶粒内にはデンドライトが見られ典型的な casting 組織を呈していた。図 3.5 は圧下率 40 % の C21 合金と C7'合金の冷間圧延材の OM 観察写真であるが、この段階で局部的であるが圧延組織が確認できた。図 3.6 は圧下率 60 % の OM 観察写真であり、既に全面に圧延組織が見られ、casting 組織はほぼ確認できなくなった。図 3.7 は圧下率 90 % の OM 観察写真であり、全面に圧延組織が見られ、LT-ST 面と L-ST 面には繊維状の圧延組織が確認できた。以上のように、C21、C7'合金ともに冷間圧延によって、圧下率 40 % から組織の一部に圧延組織が見られ、圧下率が上昇するにつれ、より広い範囲に圧延組織が確認された。ところで、金属材料に圧延加工を行なうと、圧延集合組織が形成されることが知られている。そこで、これらの冷間圧延材について X 線回折により、集合組織の存在について解析した。

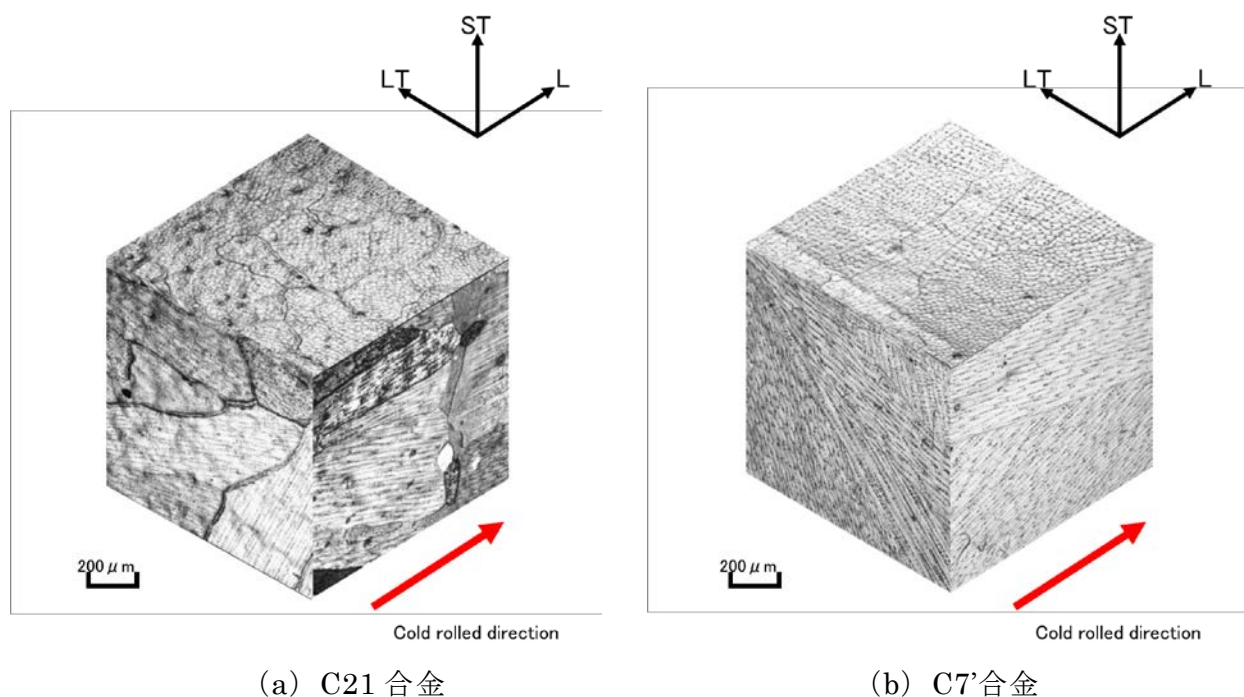
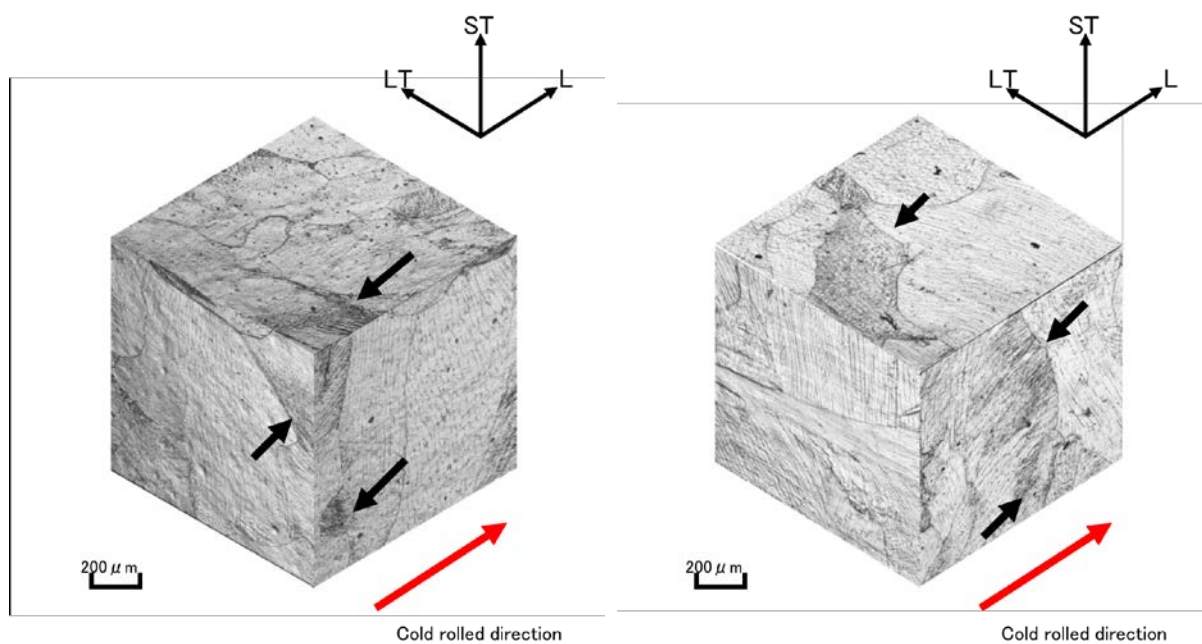


図 3.4 casting 材の OM 観察写真

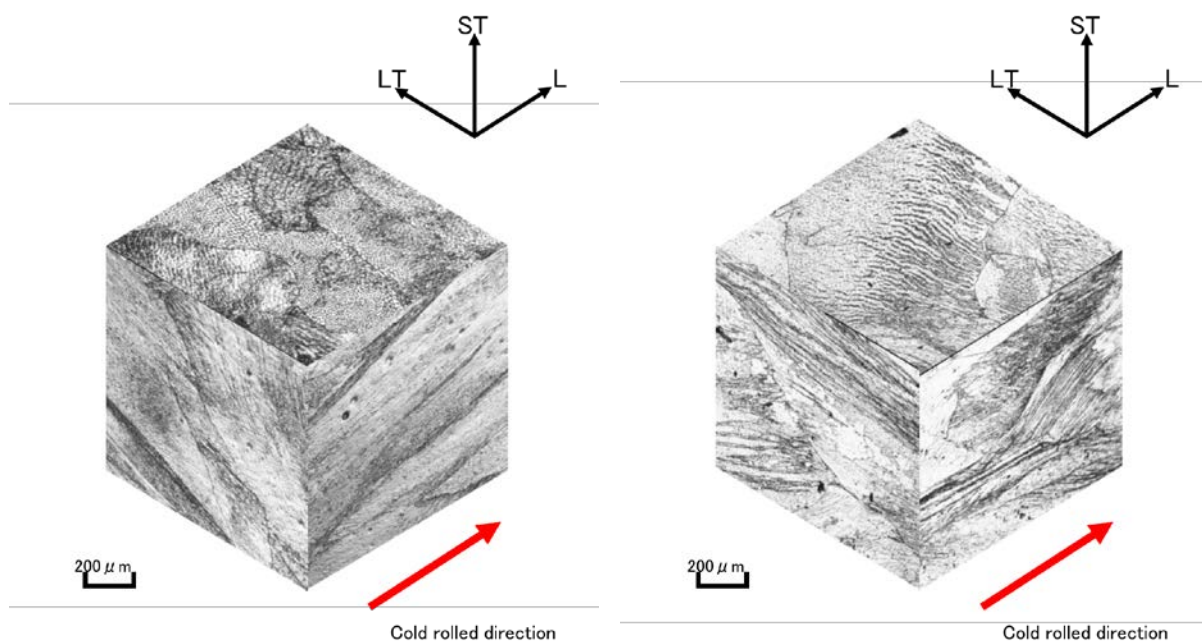




(a) C21 合金

(b) C7'合金

図 3.5 圧下率 40 %冷間圧延材の OM 観察写真



(a) C21 合金

(b) C7'合金

図 3.6 圧下率 60 %冷間圧延材の OM 観察写真

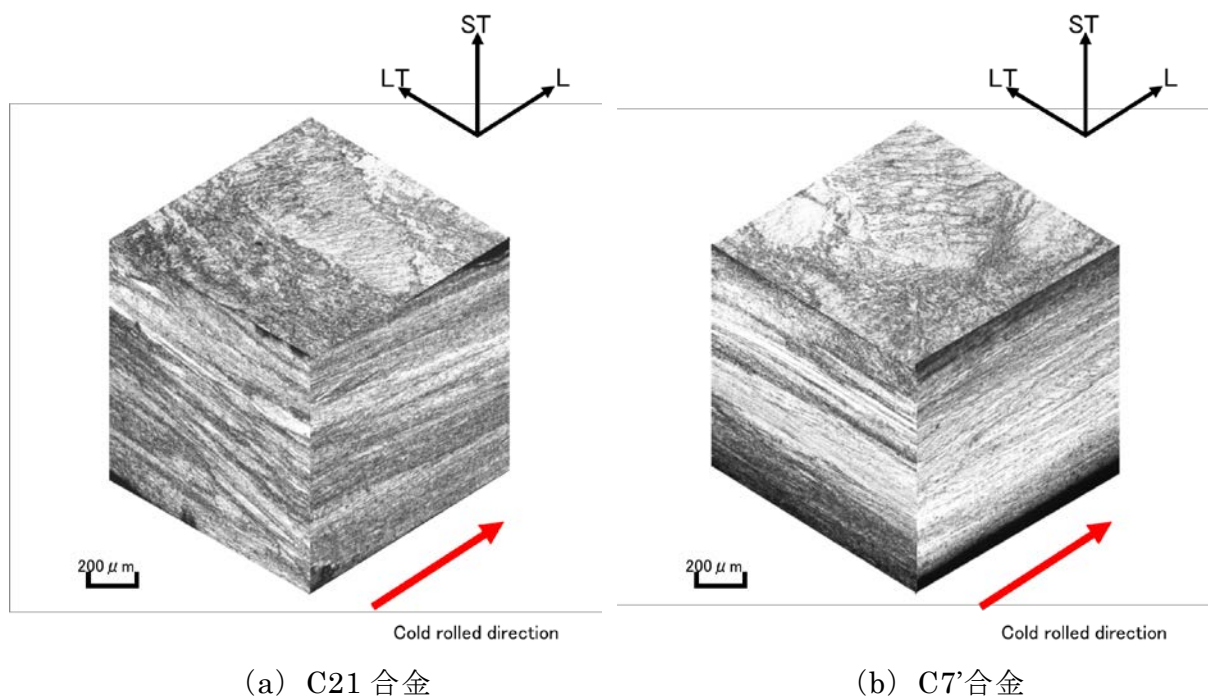


図 3.7 圧下率 90 %冷間圧延材の OM 観察写真

### 3.3.2 X 線回折による圧延集合組織の解析

圧延集合組織の存在を解析するため、C21、C7'合金の圧延材の圧延面に平行なL-LT面と圧延方向に平行なL-ST面のX線回折を行った。結果を図 3.8～3.11 に示す。また、低指数結晶面（200）と（220）の比回折強度を図 3.12、3.13 と表 3.2 に示す。なお、ここではランダム試料の代わりに、ICDDカードの強度比を用いた。ところで、鉛が属する面心立方金属結晶の圧延集合組織の優先方位は、 $\{110\} \langle 112 \rangle$  と  $\{112\} \langle 111 \rangle$  と報告されている<sup>43)</sup>。そこで、ここでは圧下率と（220）比回折強度の関係に注目した。まず、図 3.12 の（200）比回折強度は、L-LT面、L-ST面とも圧下率の変化に対してほとんど変化が認められなかった。一方、図 3.13 の（220）比回折強度は、C21 合金の場合に変化が見られた。C21 合金では圧下率 40 %でL-LT面の比回折強度が上昇し、（220）面の存在量が増加したが、圧下率 60 %では鑄造まま材よりも減少し、圧下率 90 %でも変わらなかった。これとは逆に、L-ST面では圧下率 60 %で（220）比回折強度が上昇し、圧下率 90 %では鑄造まま材よりも減少した。なお、C7'合金はL-LT面、L-ST面とも大きな変化は認められなかった。つまり、C21 合金では圧下率 40 %と 60 %において、圧延集合組織の形成が示唆された。

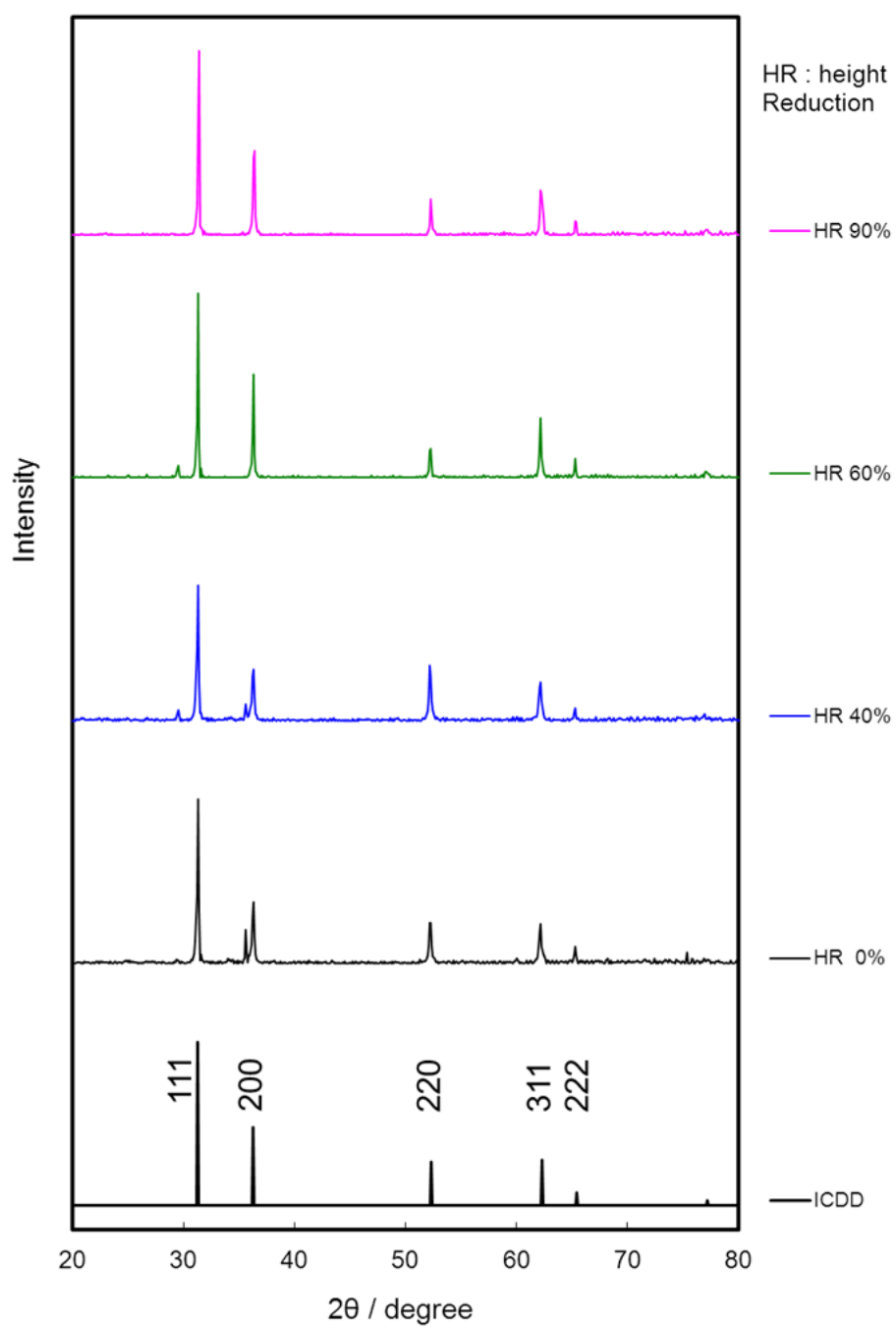


図 3.8 C21 合金の L-LT 面の X 線回折結果

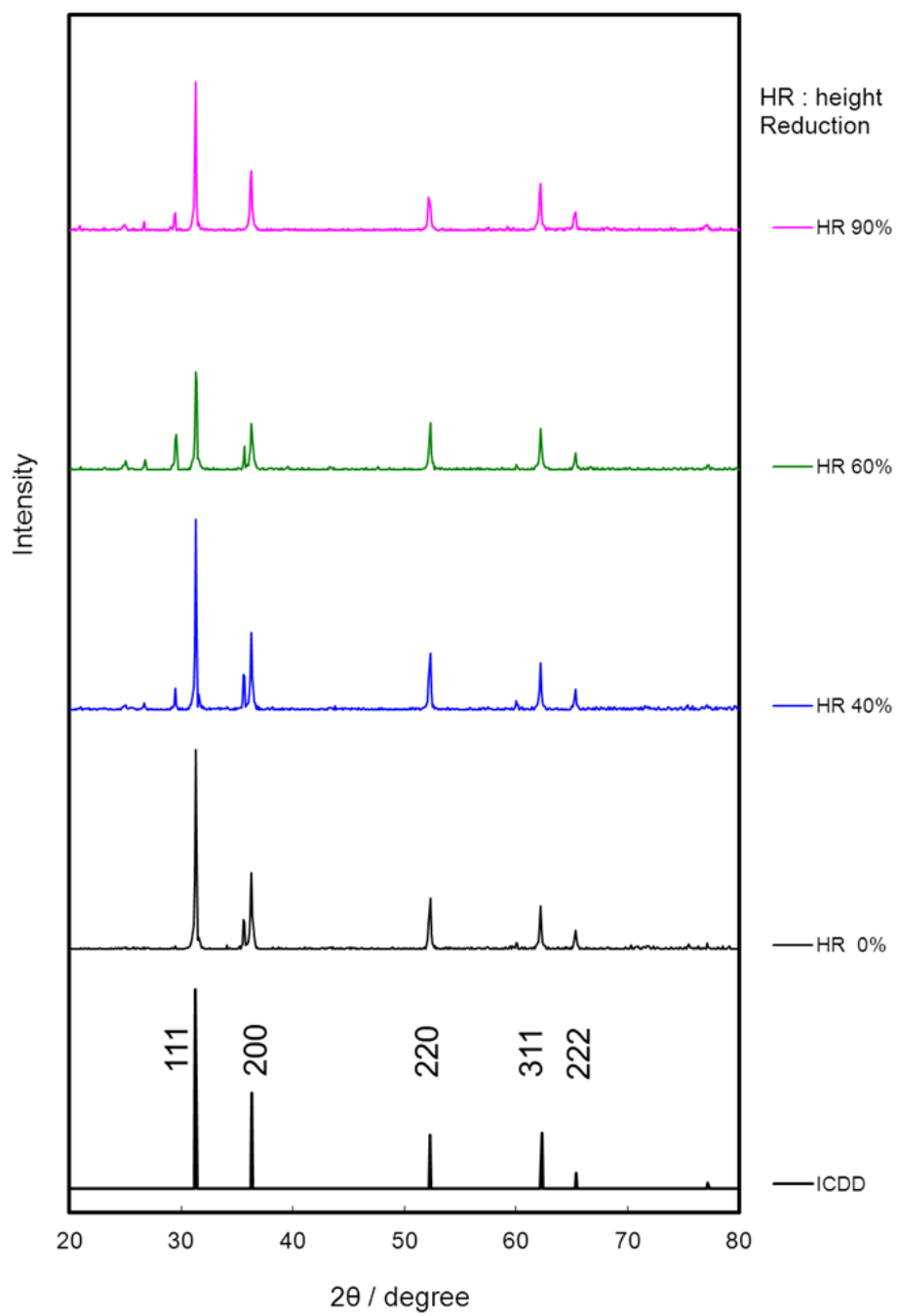


図 3.9 C21 合金の L-ST 面の X 線回折結果

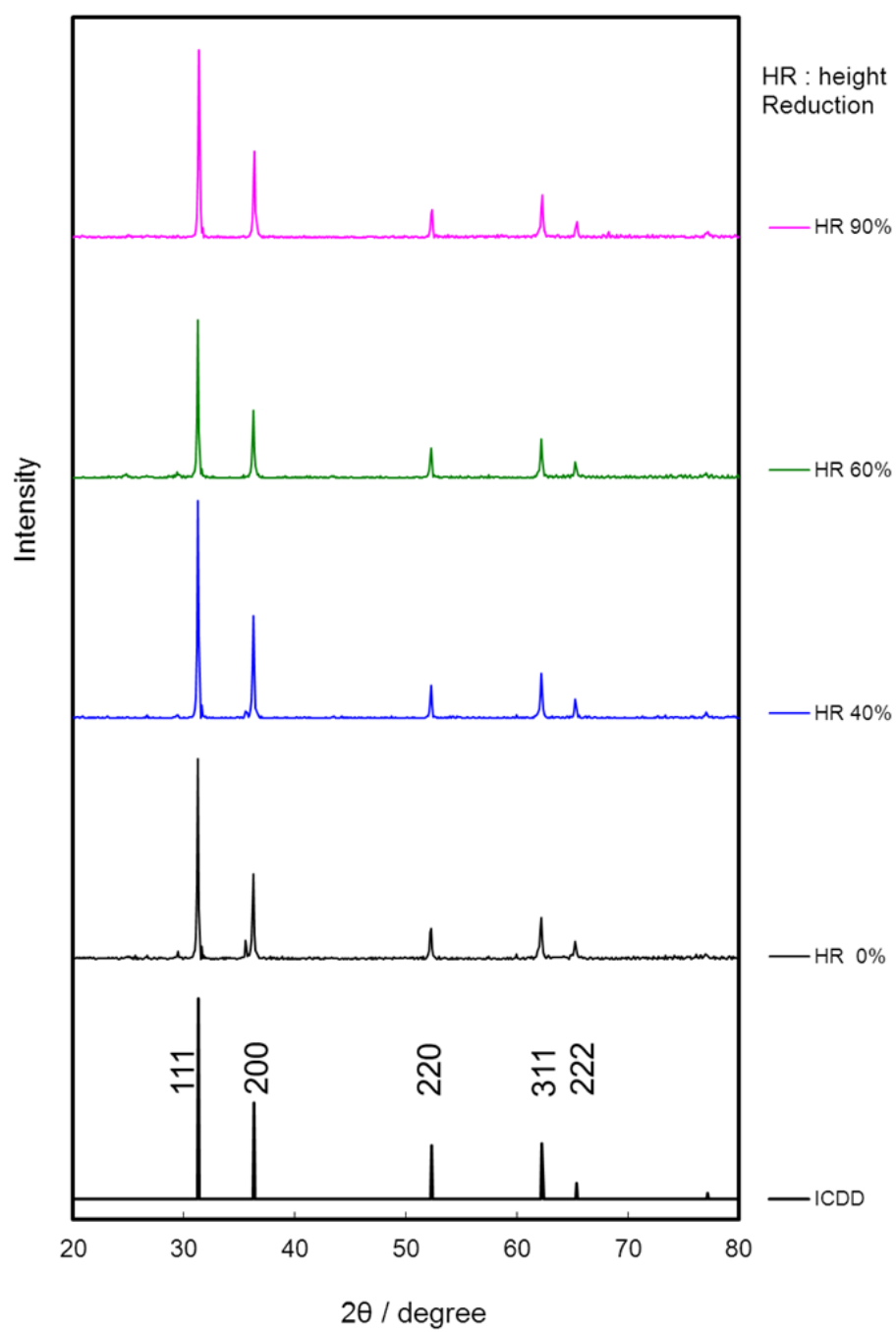


図 3.10 C7'合金の L-LT 面の X 線回折結果

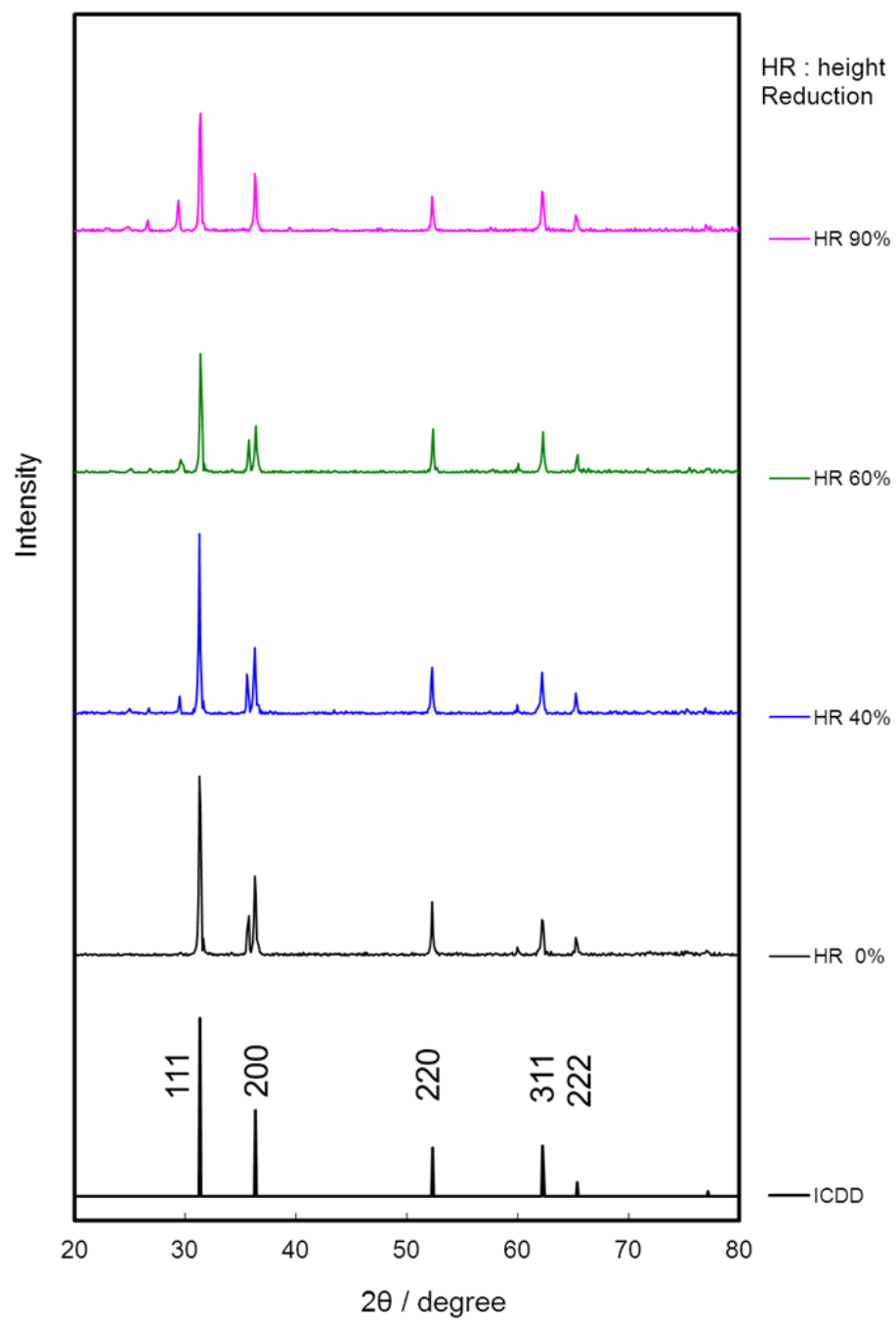


図 3.11 C7合金の L-ST 面の X 線回折結果

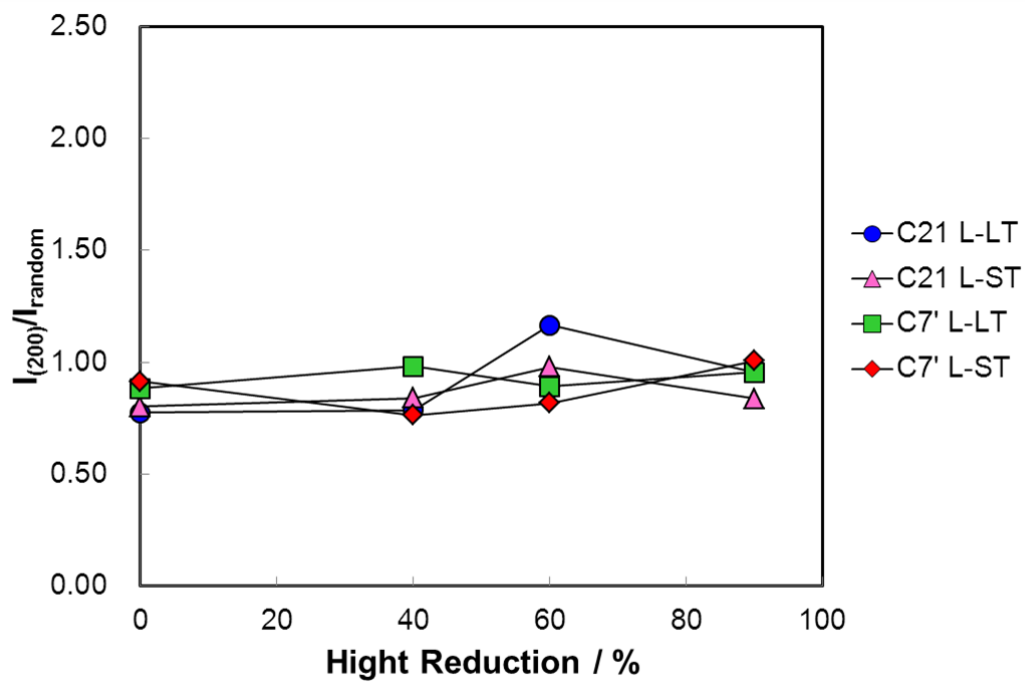


図 3.12 冷間圧延材の圧下率と（200）比回折強度の関係

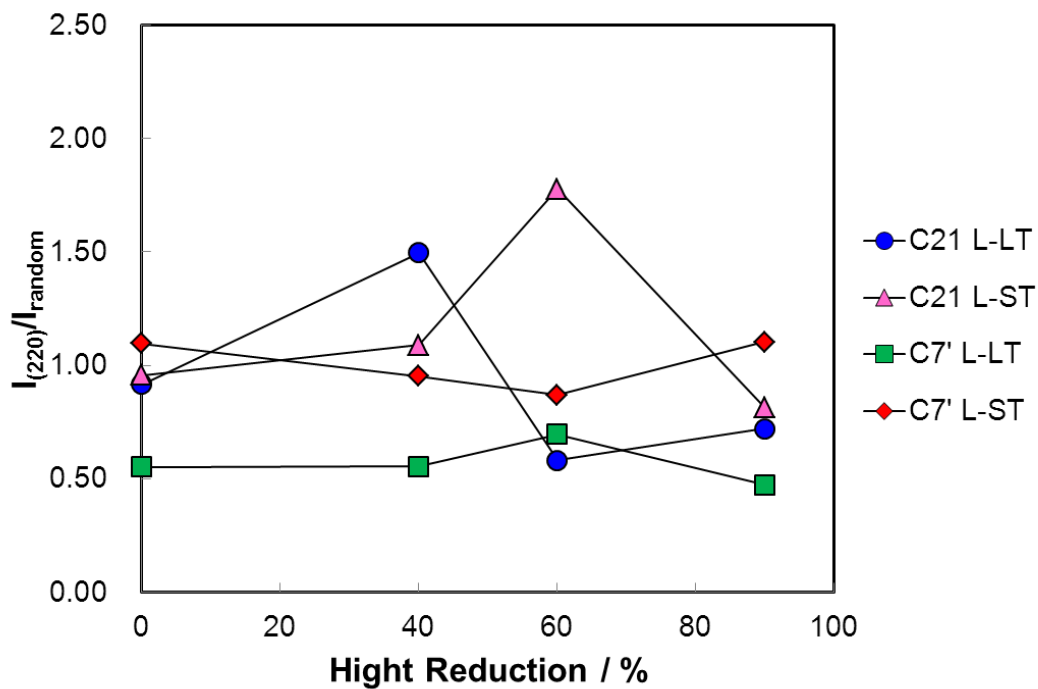


図 3.13 冷間圧延材の圧下率と（220）比回折強度の関係

表 3.2 冷間圧延材の圧下率と (200)、(220) 比回折強度の関係

Hight Reduction / %	$I_{200} / I_{\text{random}}$				$I_{220} / I_{\text{random}}$			
	C21 L-LT	C21 L-ST	C7' L-LT	C7' L-ST	C21 L-LT	C21 L-ST	C7' L-LT	C7' L-ST
0	0.77	0.80	0.88	0.91	0.92	0.96	0.55	1.10
40	0.79	0.84	0.98	0.76	1.50	1.09	0.55	0.95
60	1.17	0.98	0.89	0.82	0.58	1.78	0.70	0.87
90	0.96	0.84	0.95	1.01	0.72	0.82	0.47	1.10

次に、今回の多くの測定で観察された 25.0、26.8、29.5 および 35.6 ° 付近の反射の同定を試みた。一例として、走査角度 ( $2\theta$ ) の位置を揃えた C21 合金の L-ST 面の測定結果を図 3.14 に示す。同定の結果、25.0 ° と 26.8 ° の反射は、炭酸鉛 ( $\text{PbCO}_3$ ) や酸化鉛の水和物 (例えば  $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ )、29.5 ° の反射は酸化鉛 ( $\text{PbO}$ ) と考えられ、これらは試料が空気中の酸素、水蒸気や二酸化炭素と反応して生成したと考えられる。また、35.6 ° の反射は鑄造に用いた鉄鑄型に由来する酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) と考えられ、圧下率の増加とともに単位面積当たりの濃度が減少し、圧下率 90 % ではほとんど反射が認められなくなったと考えられる。なお、合金成分に由来する金属間化合物の反射は検出されなかった。

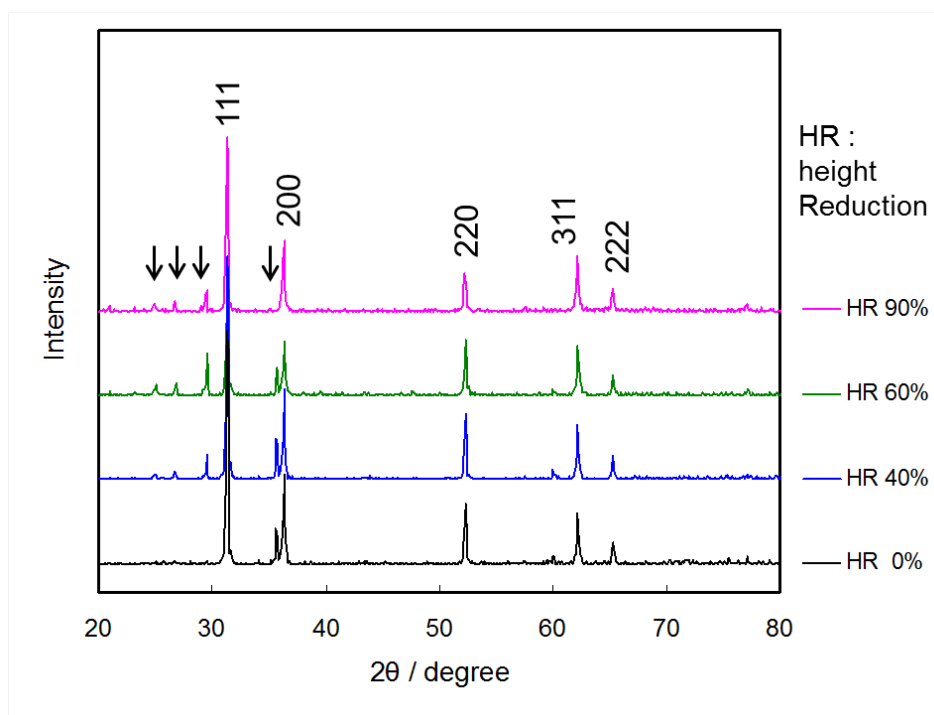


図 3.14 C21 合金の L-ST 面の X 線回折結果



### 3.3.3 溶体化処理による微細組織の変化と再結晶集合組織の解析

溶体化処理による微細組織の変化を調査するため、光学顕微鏡（OM）により溶体化処理を施した試料の組織観察を行った。C21 合金と C7'合金の OM 観察写真を図 3.15～3.18 に示す。図 3.15 は圧下率 0 %（鋳造まま材）の C21 合金と C7'合金の溶体化処理材の OM 観察写真である。鋳造まま材で見られた鋳造組織は完全に消失し、結晶粒界が直線的な再結晶組織が観察された。図 3.16～18 に C21 合金と C7'合金の、圧下率が異なる冷間圧延材に溶体化処理を行なった場合の OM 観察結果を示す。いずれも鋳造組織と圧延組織は完全に見られなくなり、再結晶組織が観察された。また、冷間圧延時の圧下率が上昇するにつれ、結晶粒が粗大化する傾向が見られた。一方、C21 合金と C7'合金を比較すると、C7'合金の圧下率 40、60 %では、結晶粒界が直線的でない不完全な再結晶粒が見られた。

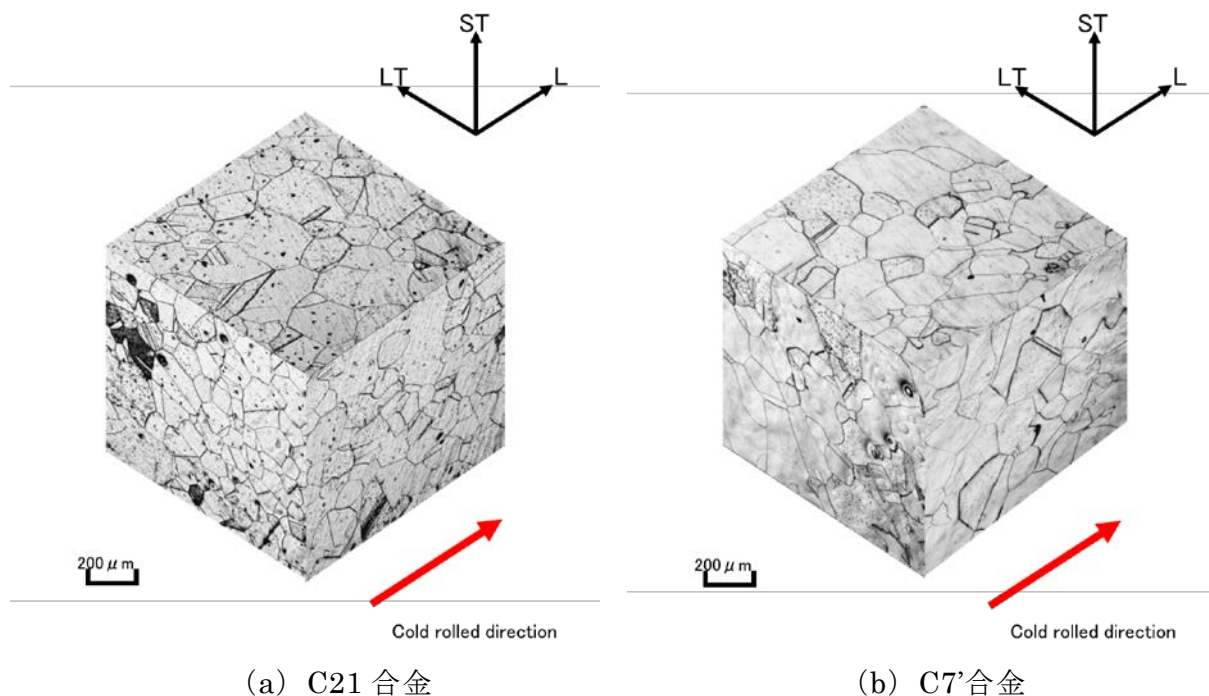


図 3.15 圧下率 0 %の溶体化処理材の OM 観察写真

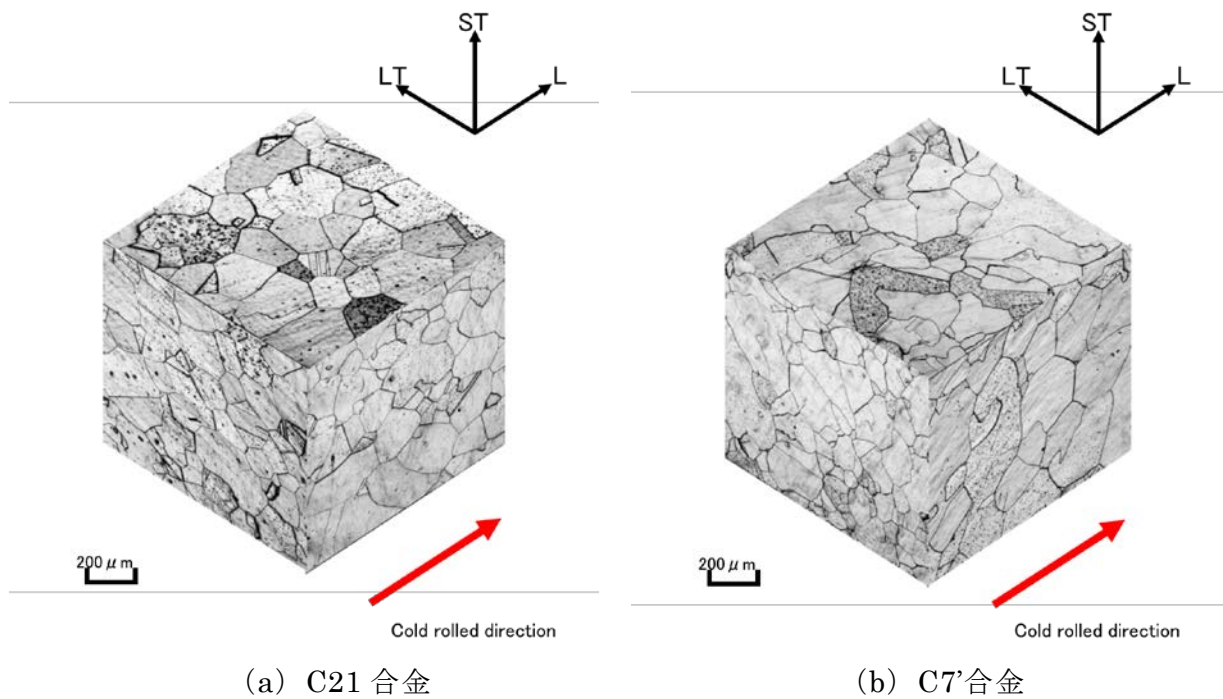


図 3.16 圧下率 40 %の溶体化処理材の OM 観察写真

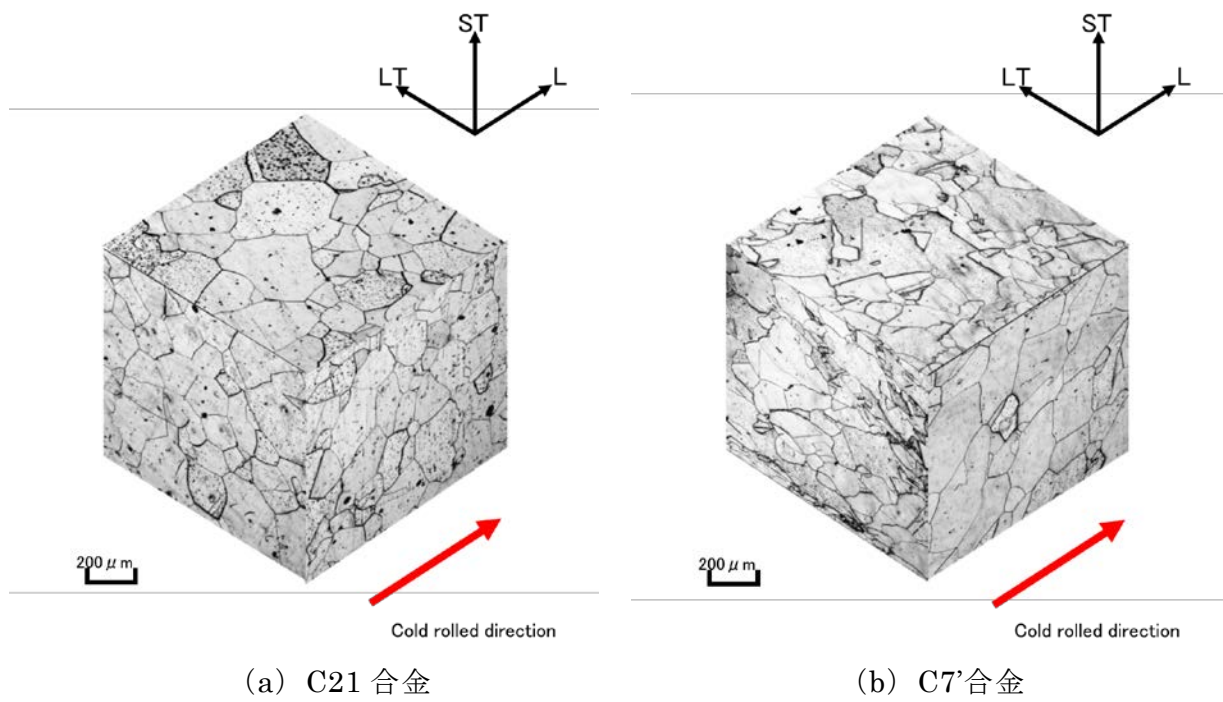


図 3.17 圧下率 60 %の溶体化処理材の OM 観察写真

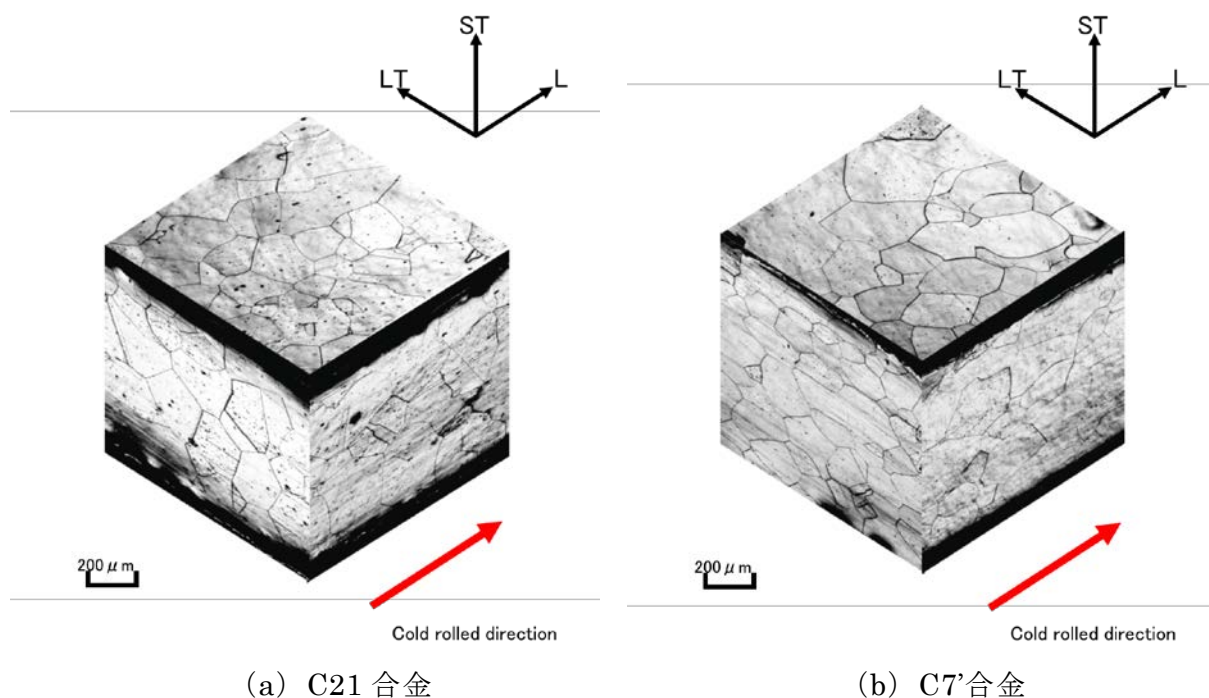


図 3.18 圧下率 90 %の溶体化処理材の OM 観察写真

次に、溶体化処理を施したC21、C7'合金の再結晶集合組織の存在を解析するため、C21、C7'合金のL-LT面とL-ST面のX線回折を行った。結果を図 3.19～3.22 に示す。また、低指数結晶面（200）と（220）の比回折強度を図 3.23、3.24 と表 3.3 に示す。再結晶集合組織は、圧延集合組織の影響を受け、同じ優先方位面を持つ傾向があるといわれる<sup>44)</sup>。まず、図 3.23 の（200）比回折強度は、L-LT面、L-ST面とも圧下率の変化に対して特徴的な変化が認められなかった。図 3.24 の（220）比回折強度は、C21合金の場合、L-LT面は変化が見られず、L-ST面は圧下率 40 %と 90 %で存在量が増加したが、特別な傾向は見られなかった。一方、C7'合金の場合、L-LT面は铸造まま材に溶体化処理を施した材料の（220）面の存在量が最も多く、圧下率の増加とともに減少した。また、L-ST面は全体に（220）面の存在量が多く、圧下率 40 %でピークを示した。つまり、溶体化処理材ではC21 合金とC7'合金において再結晶集合組織の形成が示唆され、冷間圧延材とは異なる傾向を示した。

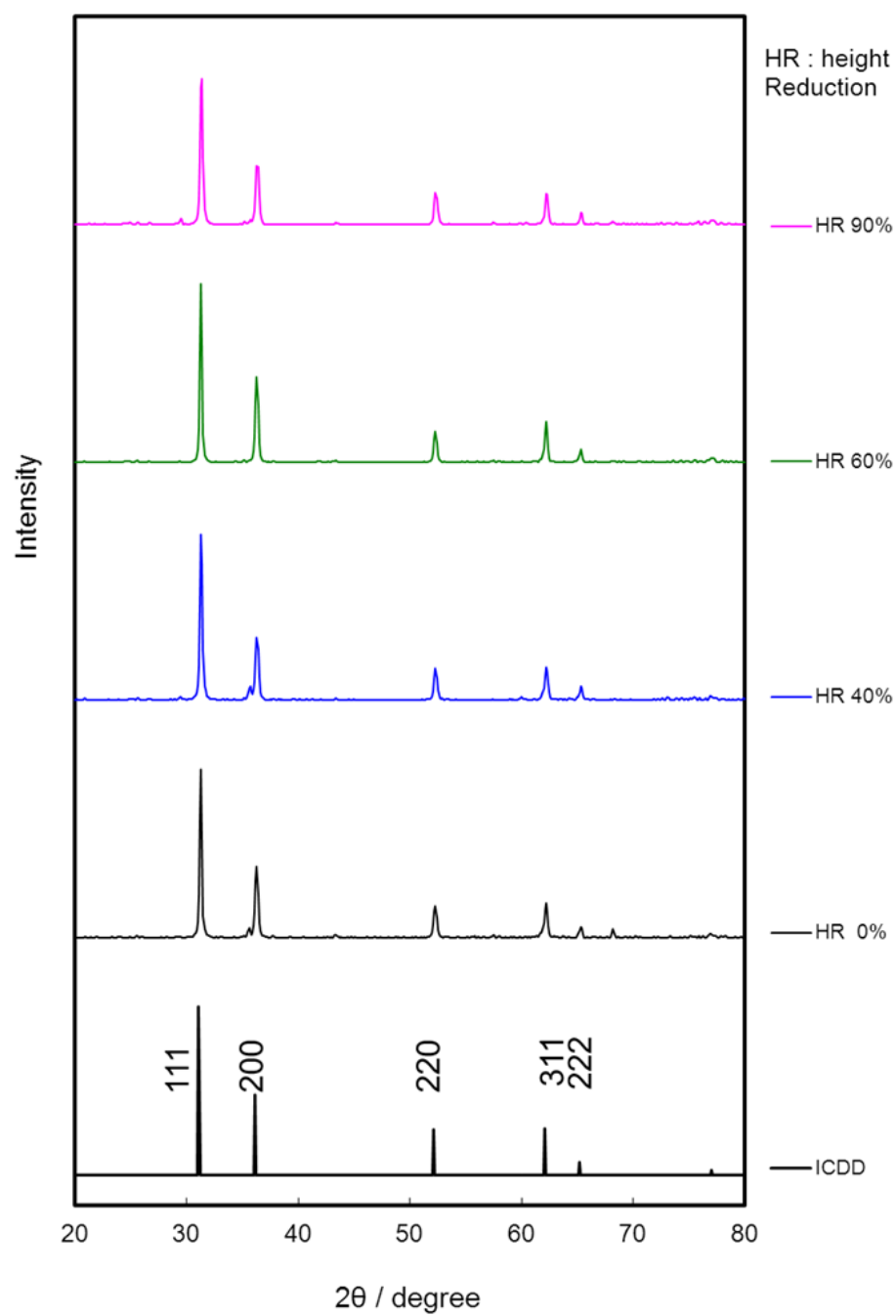


図 3.19 C21 合金溶体化処理材の L-LT 面の X 線回折結果

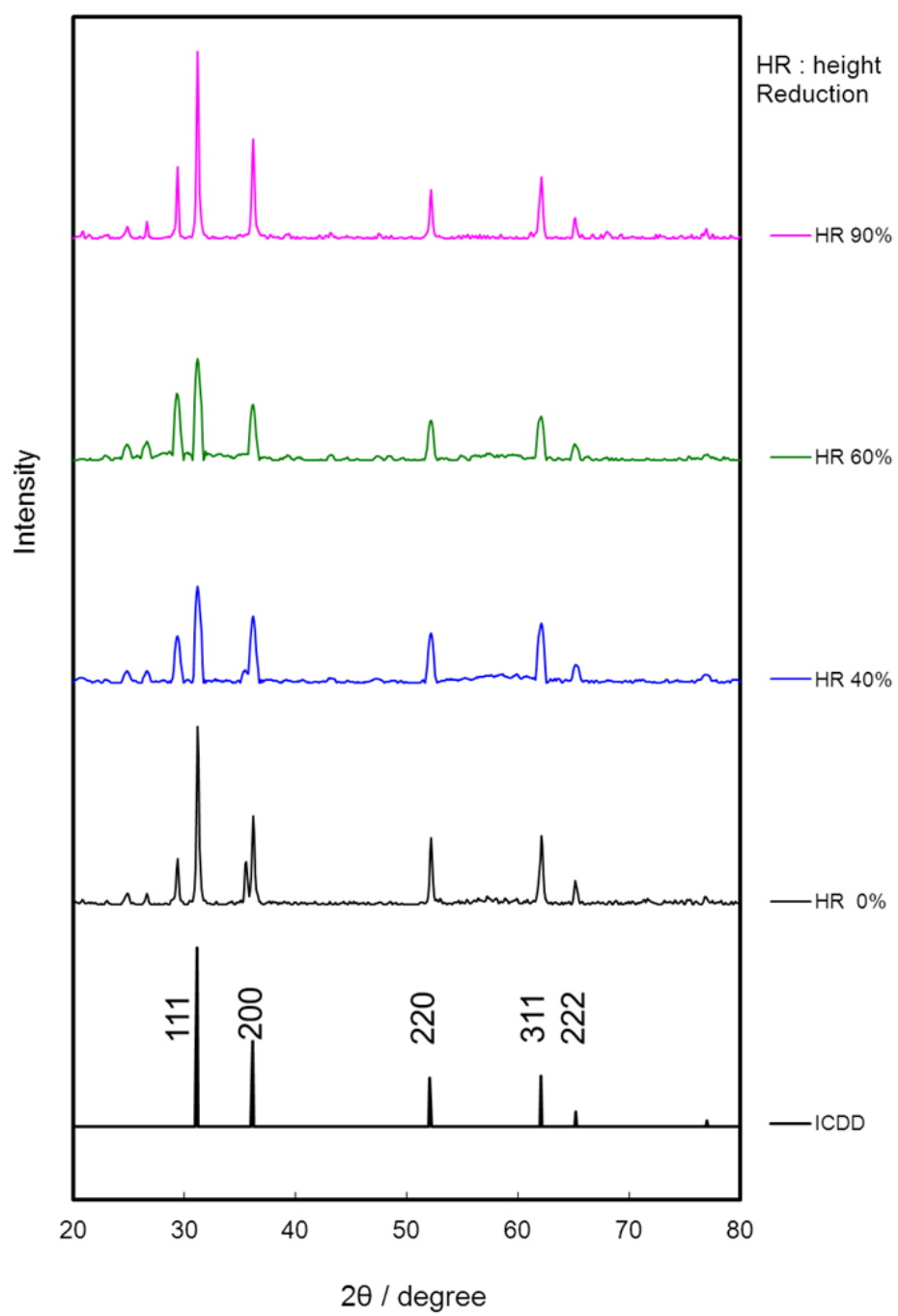


図 3.20 C21 合金溶体化処理材の L-ST 面の X 線回折結果

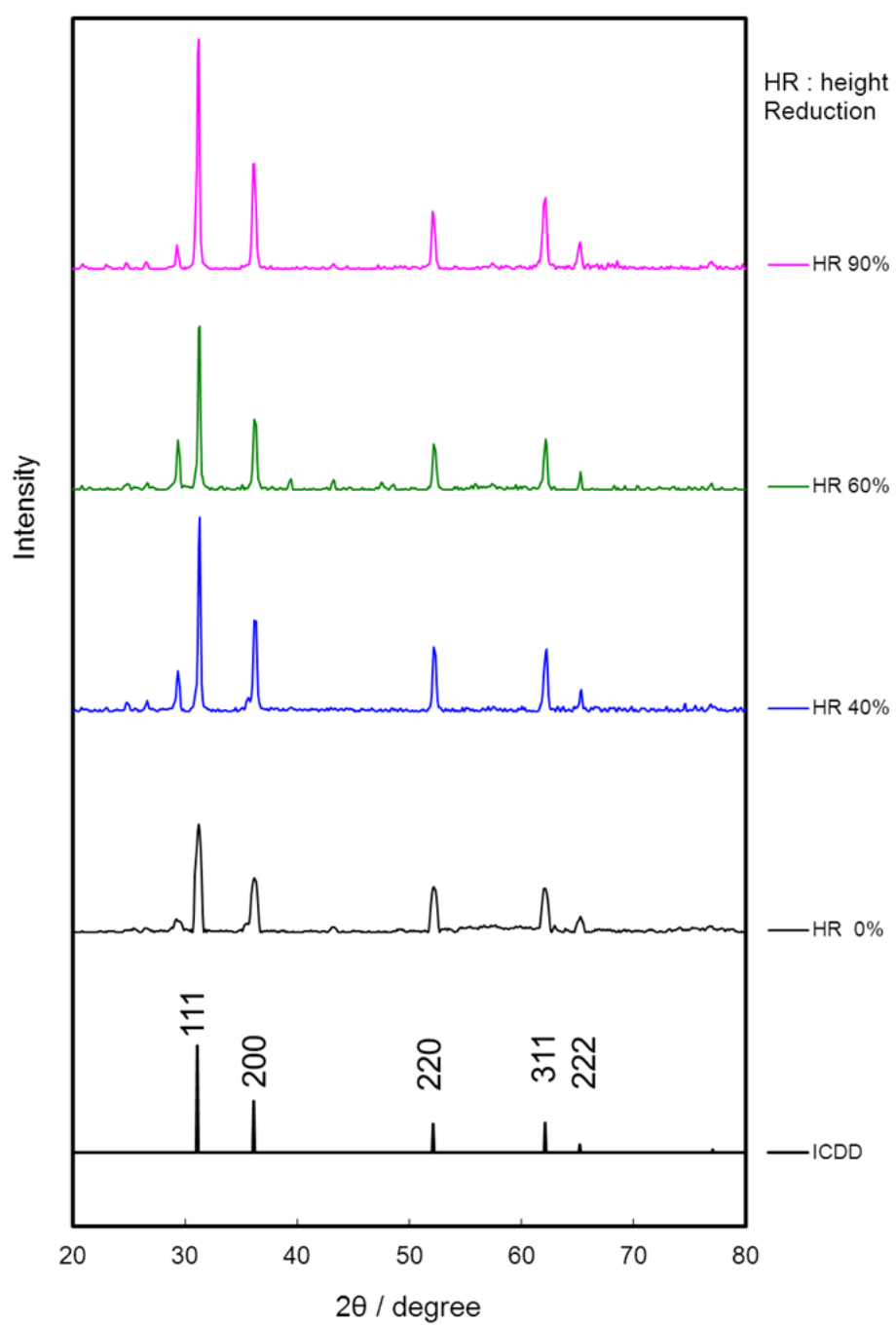


図 3.21 C7合金溶体化処理材の L-LT 面の X 線回折結果

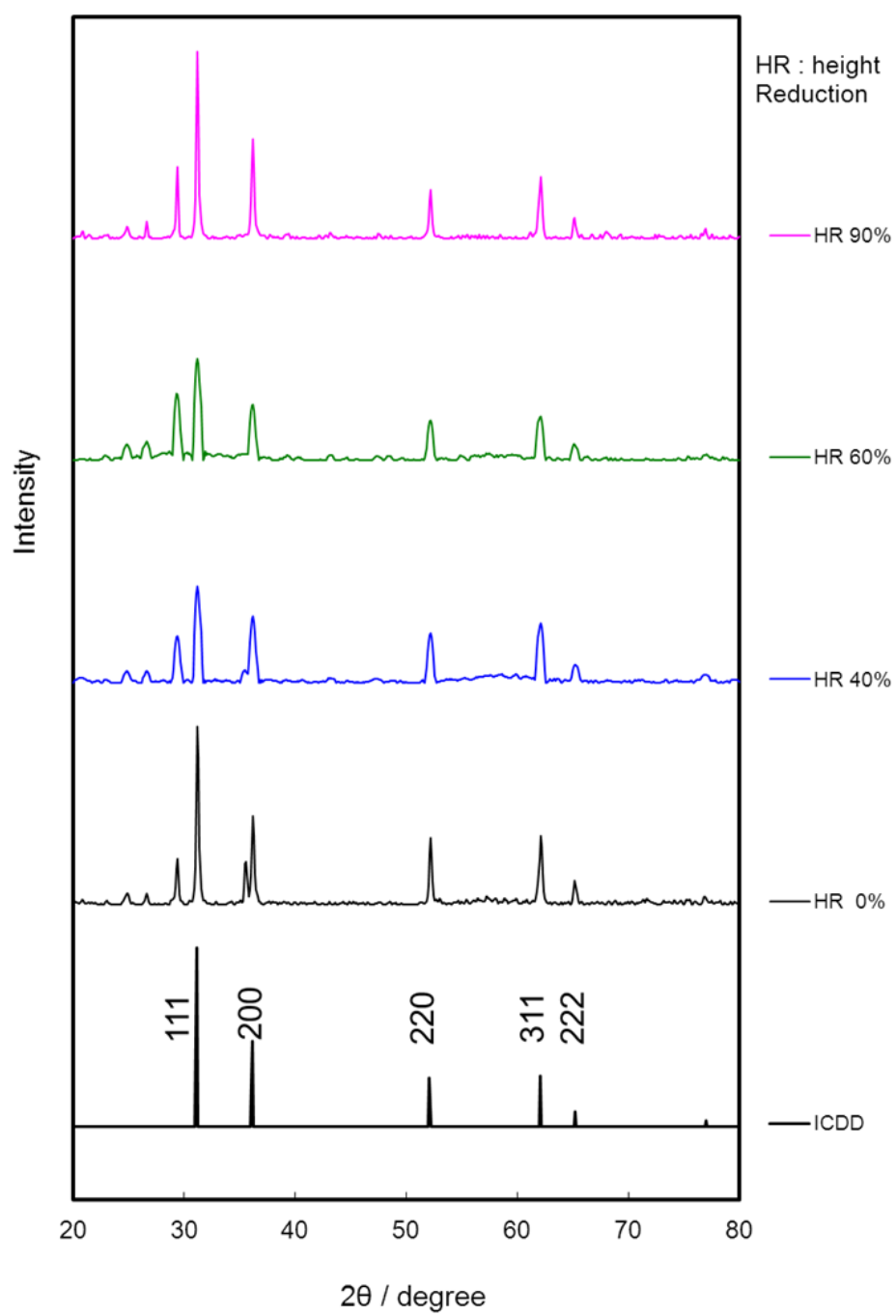


図 3.22 C7合金溶体化処理材の L-ST 面の X 線回折結果

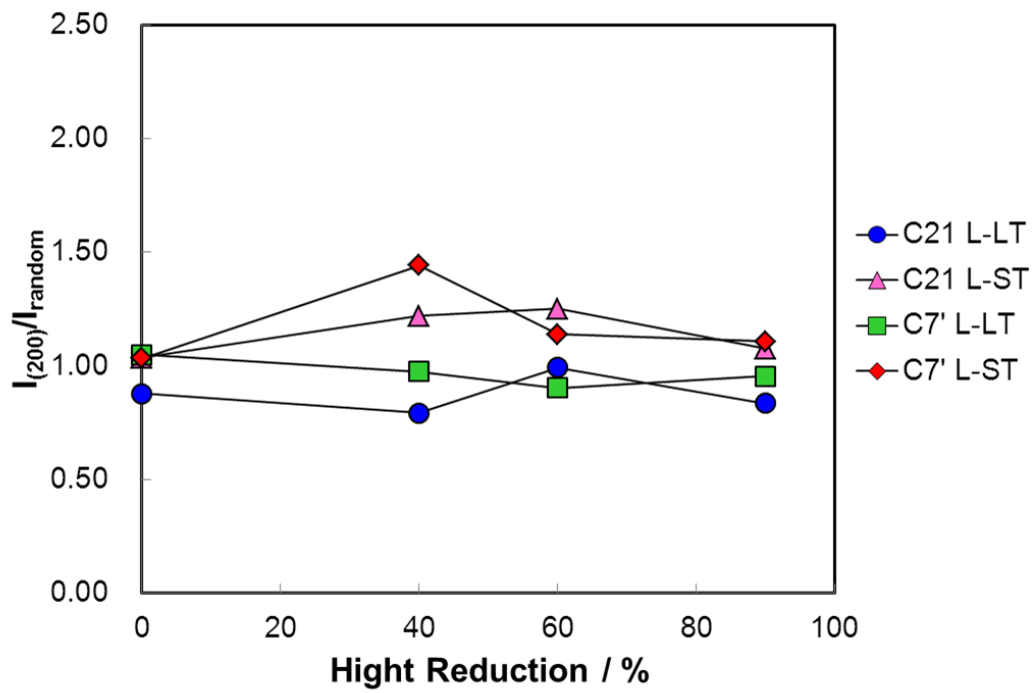


図 3.23 溶体化処理材の圧下率と（200）比回折強度の関係

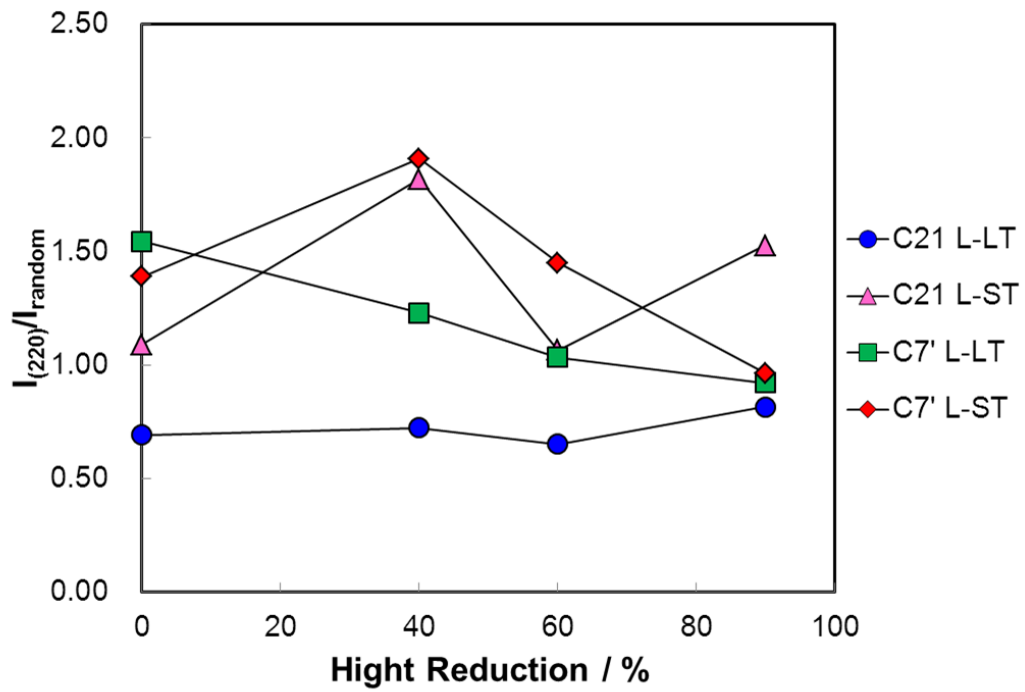


図 3.24 溶体化処理材の圧下率と（220）比回折強度の関係



表 3.3 溶体化处理材の圧下率と (200)、(220) 比回折強度の関係

Hight Reduction / %	$I_{200} / I_{\text{random}}$				$I_{220} / I_{\text{random}}$			
	C21 L-LT	C21 L-ST	C7' L-LT	C7' L-ST	C21 L-LT	C21 L-ST	C7' L-LT	C7' L-ST
0	1.04	0.88	1.03	1.05	1.09	0.69	1.39	1.54
40	1.22	0.79	1.44	0.97	1.82	0.72	1.91	1.23
60	1.25	0.99	1.14	0.90	1.06	0.65	1.45	1.03
90	1.08	0.83	1.11	0.95	1.53	0.81	0.96	0.92

### 3.3.4 冷間圧延材の時効硬化挙動

C21、C7'合金の冷間圧延材及び鋳造まま材に異なる温度で人工時効を行い、時効硬化挙動を調査した。得られた時効硬化曲線を図 3.25～3.28 に示す。また、これらの硬さ測定値は表 3.5～3.9 に示す。C21、C7'合金ともに圧下率 40 %、時効温度 353 K の試料が最も高い硬さを示した。圧下率に着目すると、圧下率 40 %の試料が最も硬く、それ以上の圧下率の試料は硬さが低下することが確認できた。これは高い圧下率の圧延では試料の温度上昇が観察されたことから、圧延組織が動的再結晶を引き起こし、転位密度が低下したためと考えられる。また、時効温度に着目すると、時効温度の上昇に伴い圧延を施した試料の硬さが低下し、圧下率の高い試料では硬さの低下が顕著に見られた。これは転位密度の高い圧延組織および動的再結晶組織に時効処理を施すことにより、静的再結晶や結晶粒成長を引き起こし、軟化したためと考えられる。最大硬さを示すピーク時間に着目すると、C21、C7'合金の鋳造材は時効温度が低いほど最大硬さに達する時間が遅い典型的な析出硬化挙動を示しているが、冷間圧延された C21、C7'合金でも同様の傾向が見られた。

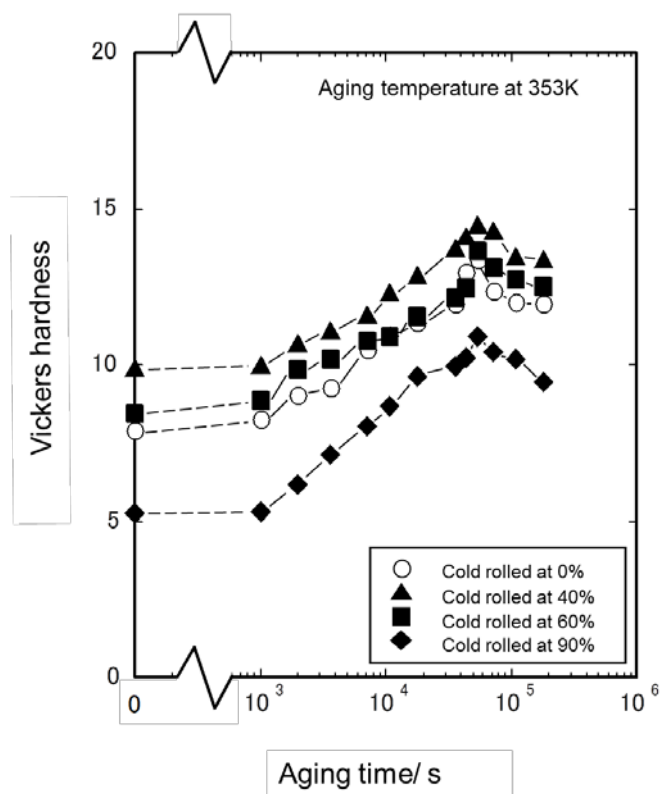


図 3.25 353 K で人工時効処理した C21 合金圧延材の時効硬化曲線

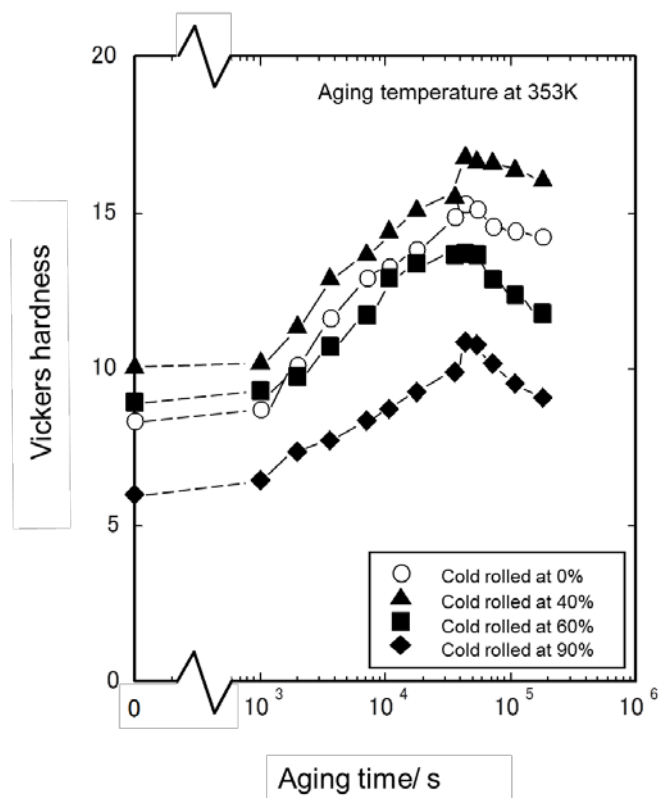


図 3.26 353 K で人工時効処理した C7'合金圧延材の時効硬化曲線

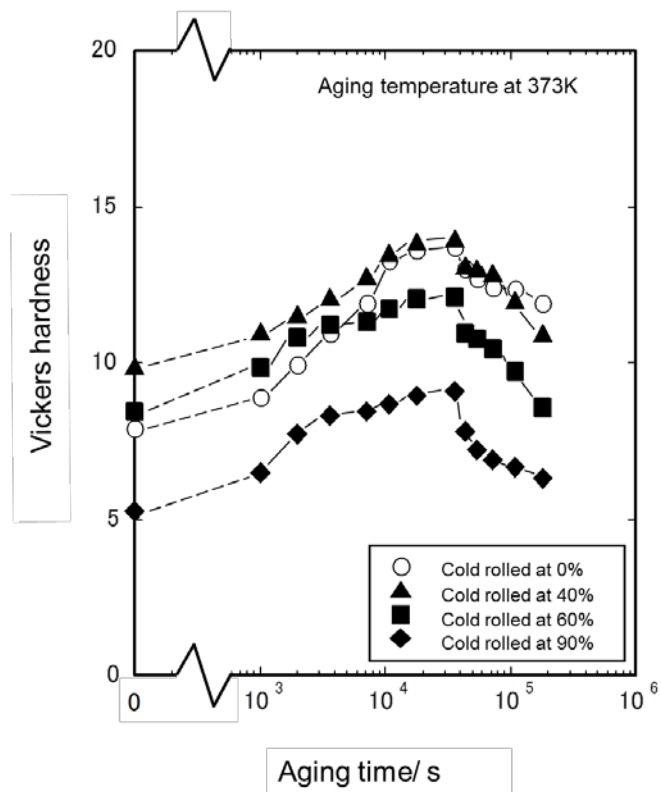


図 3.27 373 K で人工時効処理した C21 合金圧延材の時効硬化曲線

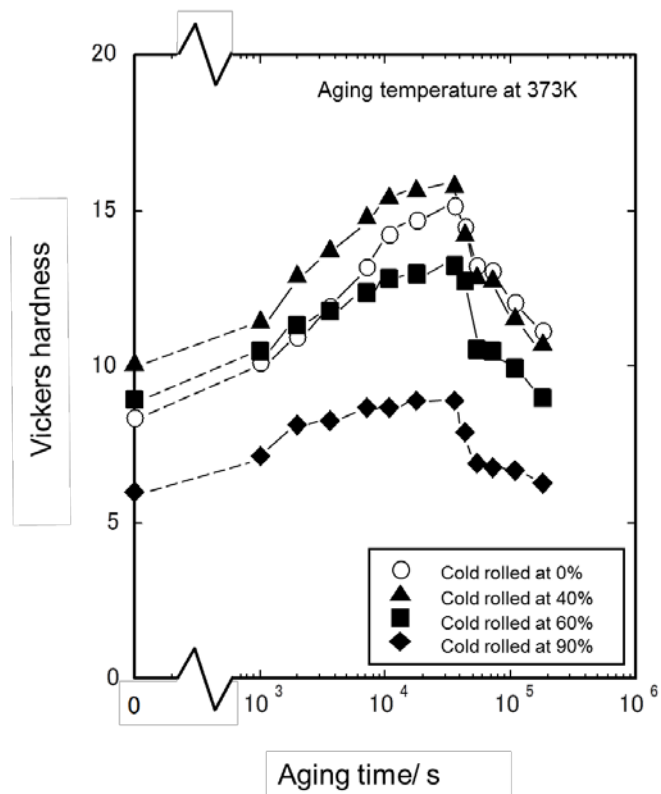


図 3.28 373 K で人工時効処理した C7'合金圧延材の時効硬化曲線

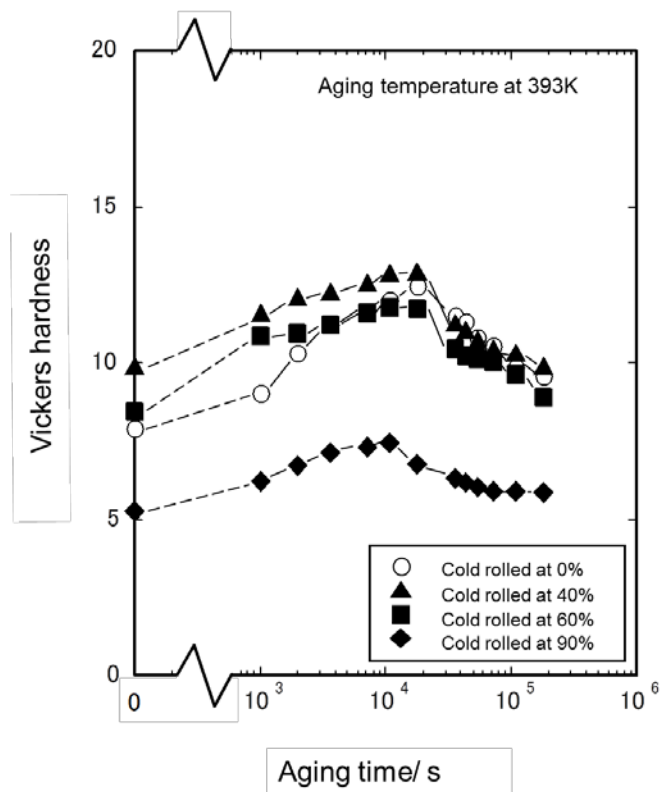


図 3.29 393 K で人工時効処理した C21 合金圧延材の時効硬化曲線

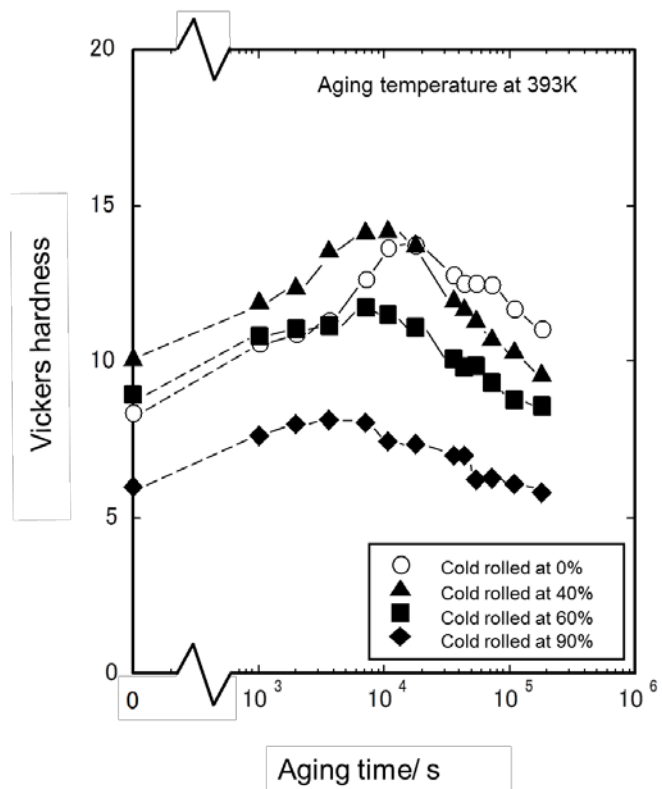


図 3.30 393 K で人工時効処理した C7'合金圧延材の時効硬化曲線

表 3.4 353 K で人工時効処理した C21 合金圧延材の硬さ測定値

Aging time / s	Vickers hardness / HV at Height reduction			
	0%	40%	60%	100%
$1.0 \times 10^2$	7.9	9.9	8.5	5.2
$1.0 \times 10^3$	8.3	10.0	8.9	5.3
$2.0 \times 10^3$	9.0	10.7	9.9	6.2
$3.6 \times 10^3$	9.3	11.1	10.3	7.1
$7.2 \times 10^3$	10.5	11.6	10.8	8.1
$1.1 \times 10^4$	11.0	12.3	10.9	8.7
$1.8 \times 10^4$	11.4	12.9	11.6	9.6
$3.6 \times 10^4$	12.0	13.7	12.2	10.0
$4.3 \times 10^4$	13.0	14.1	12.5	10.2
$5.4 \times 10^4$	13.4	14.5	13.7	10.9
$7.2 \times 10^4$	12.4	14.3	13.1	10.4
$1.1 \times 10^5$	12.0	13.5	12.7	10.2
$1.8 \times 10^5$	12.0	13.4	12.3	9.5

表 3.5 353 K で人工時効処理した C7'合金圧延材の硬さ測定値

Aging time / s	Vickers hardness / HV at Height reduction			
	0%	40%	60%	100%
$1.0 \times 10^2$	8.4	10.1	9.0	6.0
$1.0 \times 10^3$	8.7	10.3	9.3	6.4
$2.0 \times 10^3$	10.2	11.4	9.8	7.4
$3.6 \times 10^3$	11.7	13.0	10.8	7.7
$7.2 \times 10^3$	12.9	13.7	11.8	8.4
$1.1 \times 10^4$	13.4	14.5	12.9	8.7
$1.8 \times 10^4$	13.8	15.1	13.4	9.3
$3.6 \times 10^4$	14.9	15.6	13.7	9.9
$4.3 \times 10^4$	15.3	16.9	13.7	10.9
$5.4 \times 10^4$	15.1	16.7	13.7	10.8
$7.2 \times 10^4$	14.6	16.7	12.9	10.2
$1.1 \times 10^5$	14.4	16.5	12.4	9.6
$1.8 \times 10^5$	14.2	16.1	11.8	9.1

表 3.6 373 K で人工時効処理した C21 合金圧延材の硬さ測定値

Aging time / s	Vickers hardness / HV at Height reduction			
	0%	40%	60%	100%
$1.0 \times 10^2$	7.9	9.9	8.5	5.2
$1.0 \times 10^3$	8.9	11.0	9.9	6.5
$2.0 \times 10^3$	9.9	11.6	10.8	7.7
$3.6 \times 10^3$	11.0	12.1	11.2	8.3
$7.2 \times 10^3$	11.9	12.8	11.3	8.5
$1.1 \times 10^4$	13.3	13.5	11.7	8.7
$1.8 \times 10^4$	13.6	13.9	12.1	8.9
$3.6 \times 10^4$	13.7	14.0	12.1	9.1
$4.3 \times 10^4$	13.0	13.1	11.0	7.8
$5.4 \times 10^4$	12.7	13.0	10.8	7.2
$7.2 \times 10^4$	12.4	12.9	10.4	6.9
$1.1 \times 10^5$	12.4	12.0	9.7	6.7
$1.8 \times 10^5$	11.9	11.0	8.6	6.3

表 3.7 373 K で人工時効処理した C7'合金圧延材の硬さ測定値

Aging time / s	Vickers hardness / HV at Height reduction			
	0%	40%	60%	100%
$1.0 \times 10^2$	8.4	10.1	9.0	6.0
$1.0 \times 10^3$	10.2	11.5	10.5	7.1
$2.0 \times 10^3$	11.0	13.0	11.3	8.2
$3.6 \times 10^3$	11.9	13.8	11.8	8.3
$7.2 \times 10^3$	13.2	14.8	12.4	8.7
$1.1 \times 10^4$	14.3	15.5	12.8	8.7
$1.8 \times 10^4$	14.7	15.7	13.0	8.9
$3.6 \times 10^4$	15.2	15.9	13.2	8.9
$4.3 \times 10^4$	14.5	14.3	12.7	7.9
$5.4 \times 10^4$	13.2	12.9	10.6	6.9
$7.2 \times 10^4$	13.1	12.8	10.5	6.8
$1.1 \times 10^5$	12.1	11.6	10.0	6.7
$1.8 \times 10^5$	11.2	10.8	9.0	6.3

表 3.8 393 K で人工時効処理した C21 合金圧延材の硬さ測定値

Aging time / s	Vickers hardness / HV at Height reduction			
	0%	40%	60%	100%
$1.0 \times 10^2$	7.9	9.9	8.5	5.2
$1.0 \times 10^3$	9.1	11.6	10.9	6.2
$2.0 \times 10^3$	10.3	12.1	11.0	6.7
$3.6 \times 10^3$	11.2	12.3	11.2	7.1
$7.2 \times 10^3$	11.7	12.6	11.6	7.3
$1.1 \times 10^4$	12.0	12.9	11.8	7.4
$1.8 \times 10^4$	12.5	13.0	11.7	6.8
$3.6 \times 10^4$	11.5	11.3	10.6	6.3
$4.3 \times 10^4$	11.3	11.1	10.2	6.2
$5.4 \times 10^4$	10.8	10.8	10.2	6.1
$7.2 \times 10^4$	10.6	10.5	10.1	5.9
$1.1 \times 10^5$	9.9	10.3	9.6	5.9
$1.8 \times 10^5$	9.6	9.9	8.9	5.9

表 3.9 393 K で人工時効処理した C7'合金圧延材の硬さ測定値

Aging time / s	Vickers hardness / HV at Height reduction			
	0%	40%	60%	100%
$1.0 \times 10^2$	8.4	10.1	9.0	6.0
$1.0 \times 10^3$	10.6	12.0	10.8	7.7
$2.0 \times 10^3$	10.9	12.4	11.1	8.0
$3.6 \times 10^3$	11.3	13.6	11.2	8.1
$7.2 \times 10^3$	12.7	14.2	11.8	8.0
$1.1 \times 10^4$	13.7	14.3	11.5	7.4
$1.8 \times 10^4$	13.8	13.8	11.1	7.4
$3.6 \times 10^4$	12.8	12.0	10.1	7.0
$4.3 \times 10^4$	12.5	11.7	9.8	7.0
$5.4 \times 10^4$	12.5	11.4	9.9	6.2
$7.2 \times 10^4$	12.5	10.8	9.3	6.2
$1.1 \times 10^5$	11.7	10.4	8.8	6.1
$1.8 \times 10^5$	11.1	9.6	8.6	5.8

### 3.3.5 冷間圧延材の機械的性質

機械的性質に及ぼす冷間圧延の影響を調査するため、C21、C7'合金に時効処理を施した後、引張試験を行った。試験の結果を図 3.31～3.34 に示す。また、引張試験の測定値を、表 3.10 と 3.11 に示す。いずれの合金も圧下率が高く、時効時間が長いほど引張強さは低下し、伸びが増加した。これは、圧下率の上昇に伴い、冷間圧延による動的再結晶に時効処理による結晶粒成長が加わり、機械的特性を低下させたためと考えられる。一方、C21 合金と C7'合金を比較すると、C21 合金は C7'合金に比べ、全体的に低い引張強さと高い伸びを示し、特に圧下率 90 %で著しく大きな伸びを示した。この現象の調査とメカニズムの検討は、第 4 章で行なう。

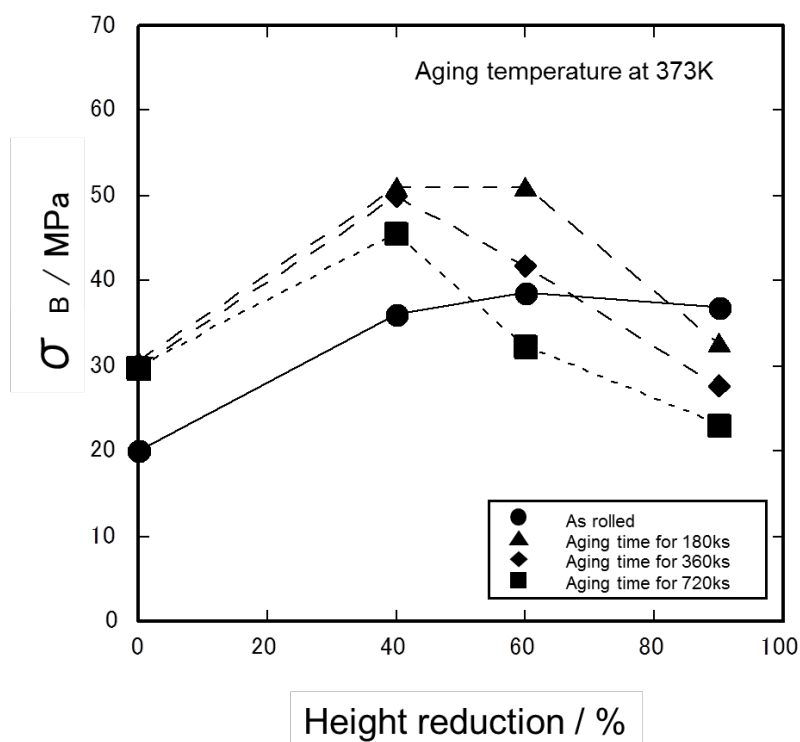


図 3.31 C21 合金の圧下率と引張強さの関係



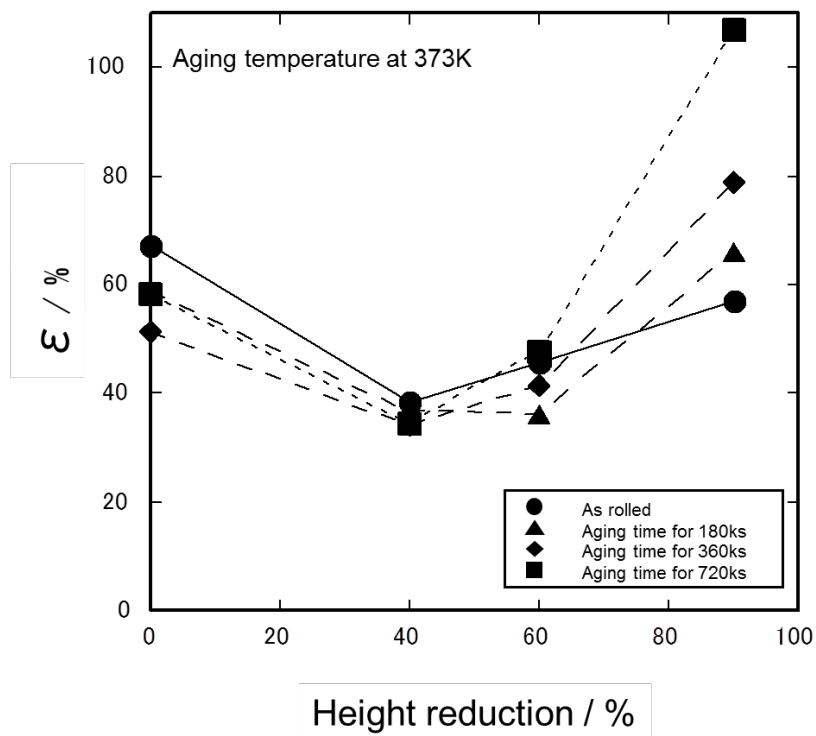


図 3.32 C21 合金の圧下率と伸びの関係

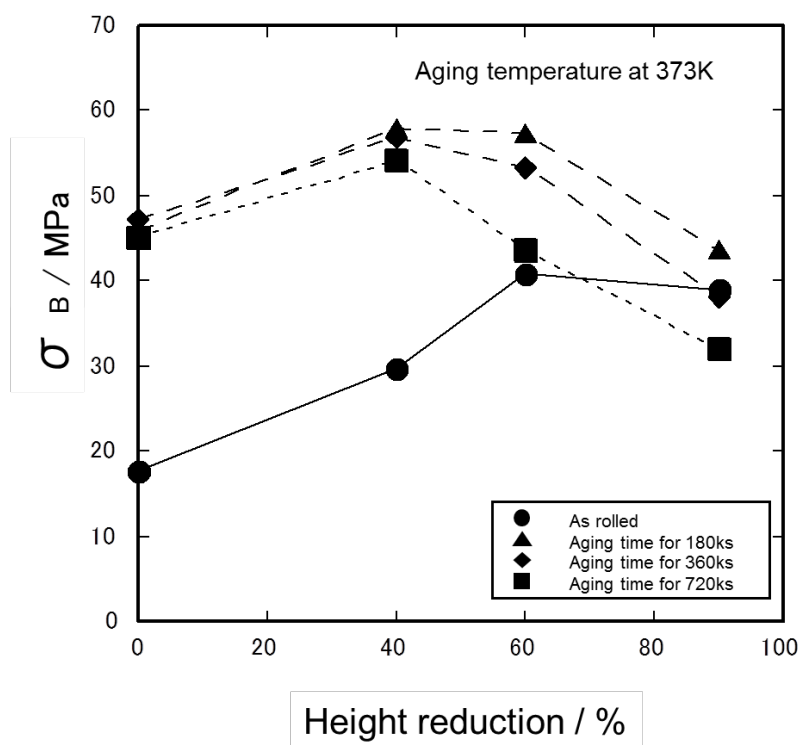


図 3.33 C7'合金の圧下率と引張強さの関係

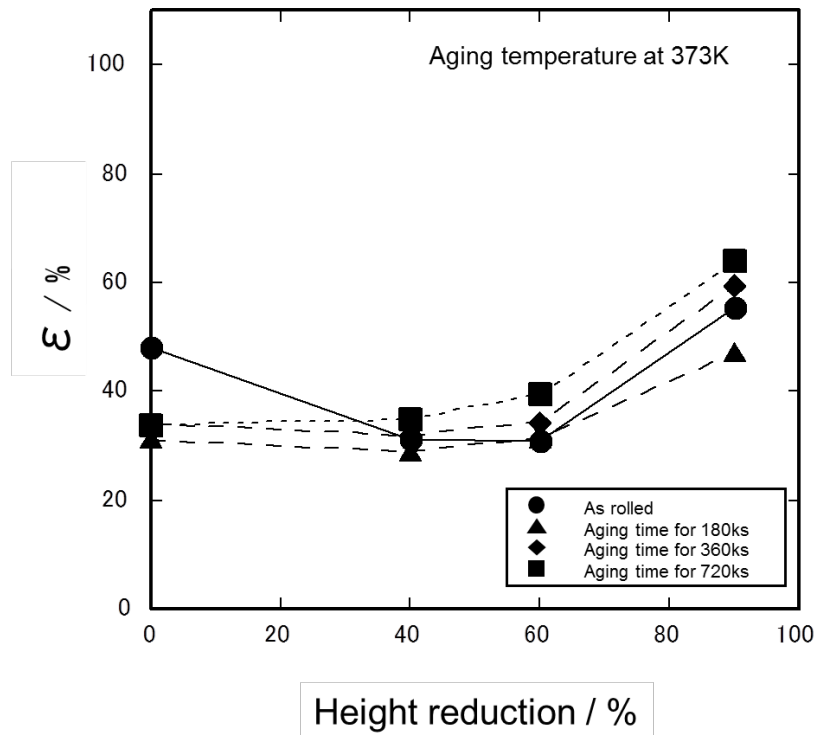


図 3.34 C7'合金の圧下率と伸びの関係

表 3.10 C21 合金の圧下率と引張強さ、伸びの測定値

Aging time / ks	Height Reduction							
	0%		40%		60%		90%	
	Tensile strength / MPa	Elongation / %	Tensile strength / MPa	Elongation / %	Tensile strength / MPa	Elongation / %	Tensile strength / MPa	Elongation / %
as-rolled	20.1	67.4	36.1	38.6	38.6	45.7	36.9	56.9
180	30.5	59.0	50.9	36.7	51.0	36.1	32.8	65.8
360	30.0	51.2	50.0	34.1	41.9	41.4	27.6	79.0
720	29.7	58.5	45.7	34.3	32.4	47.7	23.1	106.9

表 3.11 C7'合金の圧下率と引張強さ、伸びの測定値

Aging time / ks	Height Reduction							
	0%		40%		60%		90%	
	Tensile strength / MPa	Elongation / %	Tensile strength / MPa	Elongation / %	Tensile strength / MPa	Elongation / %	Tensile strength / MPa	Elongation / %
as-rolled	17.6	48.0	29.8	31.3	40.9	30.9	39.1	55.3
180	46.0	31.1	57.9	29.0	57.3	31.3	43.8	47.2
360	47.1	33.8	56.9	31.7	53.4	34.0	38.2	59.3
720	45.1	33.9	54.2	34.9	43.6	39.4	32.0	64.1

### 3.3.6 温間圧延材の微細組織と集合組織の解析

ここまでの研究により、C21、C7'合金は高い圧下率の冷間圧延を施すことにより機械的特性が低下することが明らかとなった。そのため、実用化を考えた場合、最も機械的特性が優れていた圧下率 40 %が最適であるといえる。しかし、圧下率 40 %材に長時間の時効処理を行うことで、圧延組織が静的再結晶を引き起こし、機械的特性が低下した。これは、この圧下率で冷間圧延された試料は高いひずみエネルギーを蓄えており、熱の影響で静的再結晶を起こしやすいと考えられる。また、次の第 4 章で述べる TEM 観察により局所的に転位の導入が確認できたが、より高い機械的強度を得るためには、結晶粒内に広く均一に転位を分布させることが重要だと考えられる。そこで、冷間圧延に代わる方法として温間圧延について検討した。この圧延方法では、熱を与えながら圧延することにより、蓄えられた転位を再配列させ、安定な回復組織が得られると考えられる。そこで、微細組織に及ぼす温間圧延の影響について調査するため、323 K で温間圧延された C21、C7'合金の圧下率 40 %の試料の OM 観察を行った。OM 観察結果を図 3.35 に示す。いずれの場合も局所的に圧延組織が観察された圧下率 40 %の冷間圧延材と比較すると、全面に圧延組織が広く分布していることが観察された。

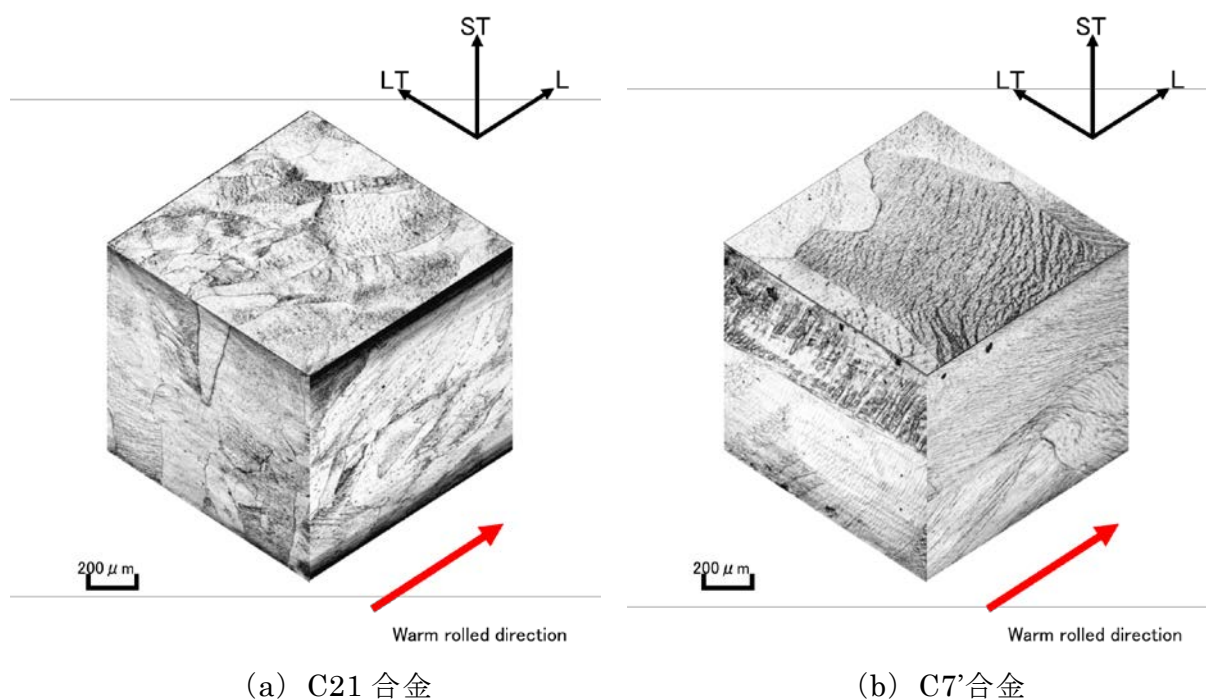


図 3.35 圧下率 40 %の温間圧延材の OM 観察写真

次に、圧延集合組織の存在を X 線回折により解析した。圧下率 40 %に温間圧延された C21 および C7'合金の L-LT 面と L-ST 面の X 線回折結果を図 3.36、3.37 に示す。また、低指数結晶面 (200) と (220) の比回折強度を図 3.38 と表 3.12 に示す。(200) 比回折強度は、L-LT 面、L-ST 面とも特徴的な変化を示さなかった。(220) 比回折強度は、C21 合金が C7'合金と比べて L-LT 面、L-ST 面とも高い値を示し、L-LT 面に比べて L-ST 面における (220) 面の存在量の増加が大きかった。つまり、C21 合金では、圧下率 40 %の温間圧延材において、圧延集合組織の形成が示唆された。

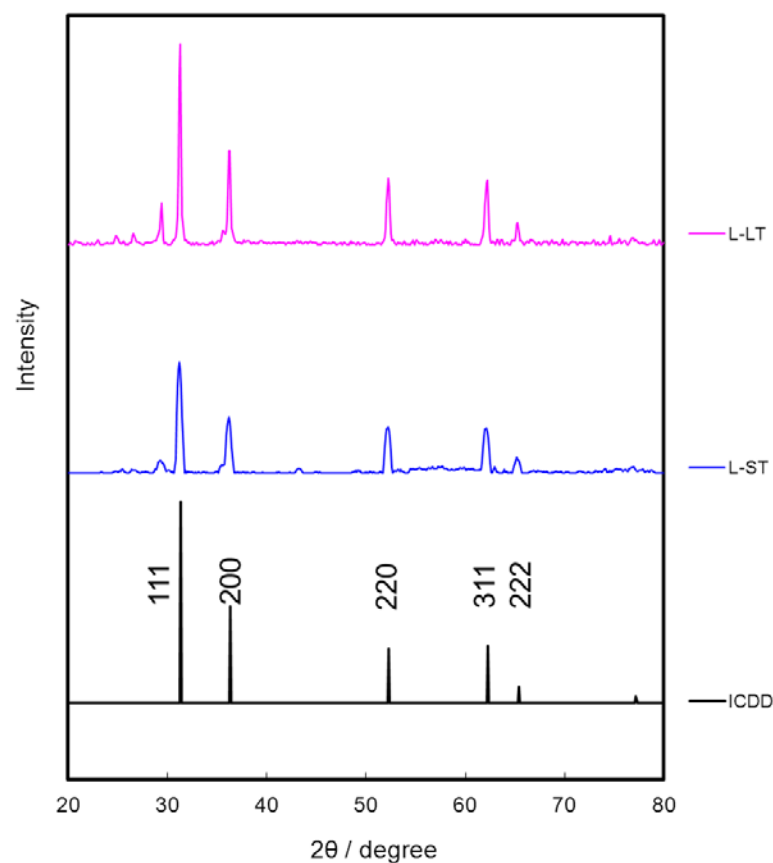


図 3.36 圧下率 40 %の C21 合金温間圧延材の X 線回折結果

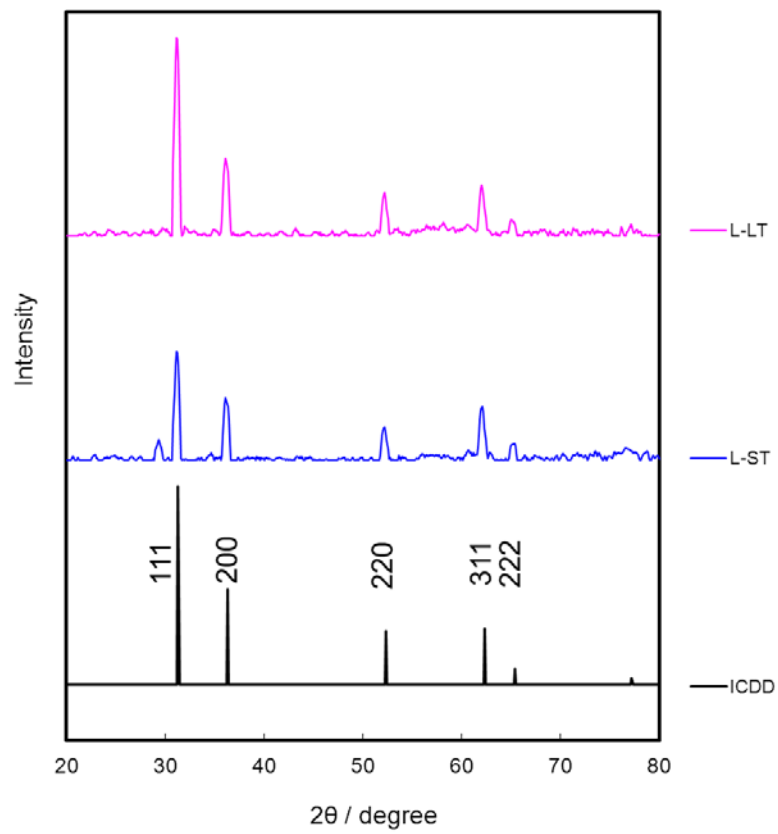


図 3.37 圧下率 40 %の C7'合金温間圧延材の X 線回折結果

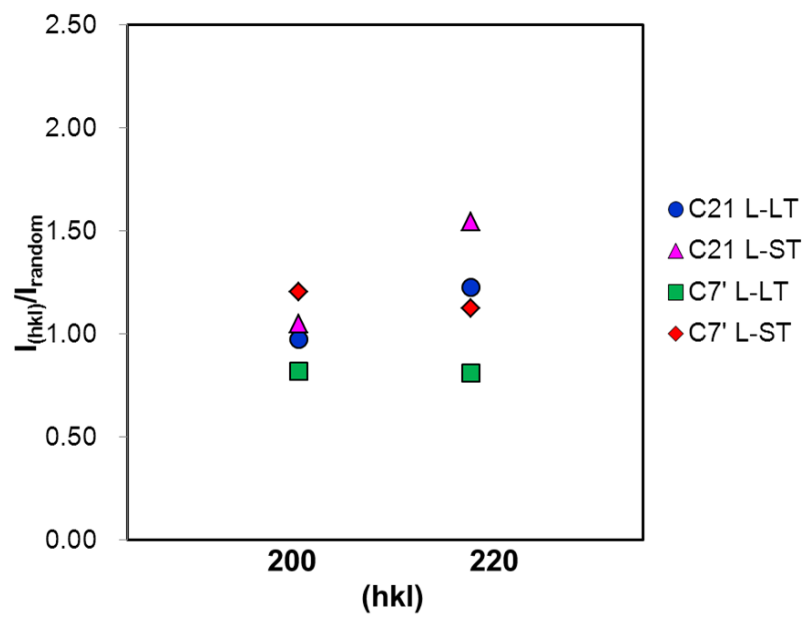


図 3.38 C21、C7'温間圧延材の (200)、(220) 比回折強度

表 3.12 C21、C7'温間圧延材の (200)、(220) 比回折強度

(hkl)	$I_{hkl} / I_{random}$			
	C21 L-LT	C21 L-ST	C7' L-LT	C7' L-ST
(200)	0.97	1.05	0.82	1.20
(220)	1.23	1.54	0.81	1.13

### 3.3.7 温間圧延材の時効硬化挙動

温間圧延された C21、C7'合金の時効硬化曲線を作成し、時効硬化挙動の調査を行った。結果を図 3.39～3.44 に示す。また、これらの硬さ測定値は表 3.13～3.15 に示す。全ての条件の中で最も高い硬さが得られたのは C21、C7'合金ともに 373 K で時効処理した温間圧延材であった。時効温度に着目すると、冷間圧延材は時効温度の増加に伴い硬さは低下したが、温間圧延材では 373 K をピークとする硬さの上昇が見られた。これは温間圧延を行うことにより、転位が再配列し、熱的に安定な回復組織が形成されたためであると考えられる。また、ピーク時間に着目すると、温間圧延材は冷間圧延材に比べ、より短い時間で最大硬さに達していることが確認できた。これは、温間圧延中に時効が進行しているためと考えられる。更に温間圧延が一段目の時効、試験前の時効処理が二段目の時効となり、結果的に二段時効を施した場合と同様の効果が得られたことが、最大硬さの著しい上昇の要因になったと考えられる。

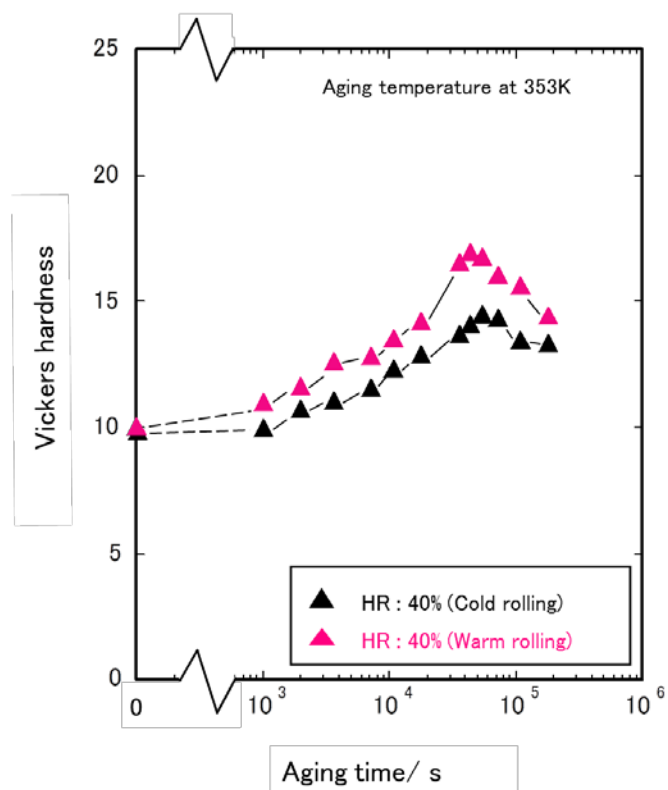


図 3.39 温間および冷間圧延された C21 合金の 353 K における時効硬化曲線

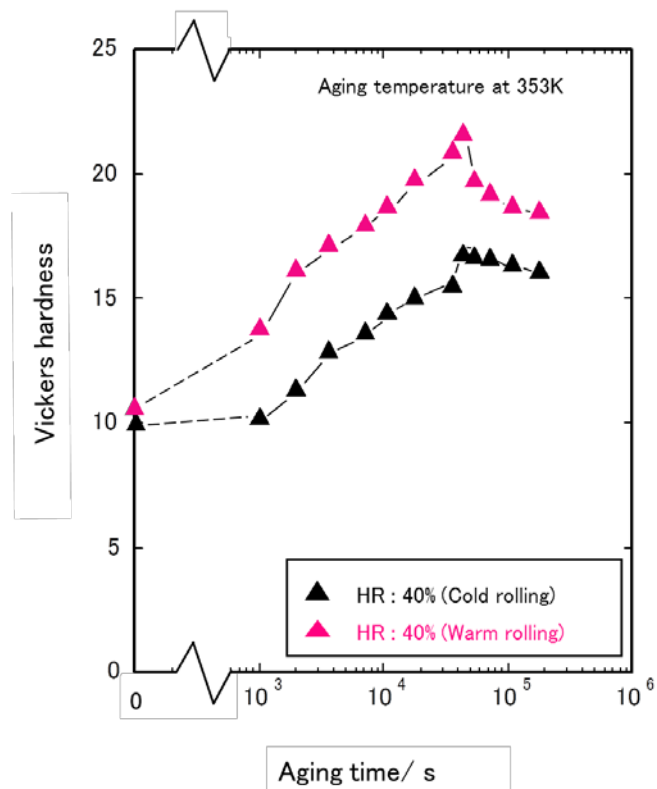


図 3.40 温間および冷間圧延された C7'合金の 353 K における時効硬化曲線

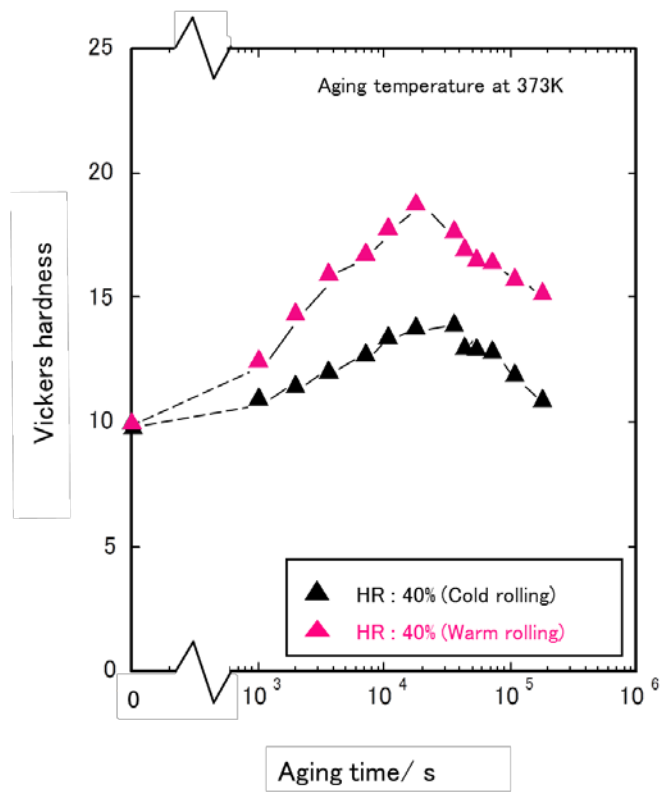


図 3.41 温間および冷間圧延された C21 合金の 373 K における時効硬化曲線

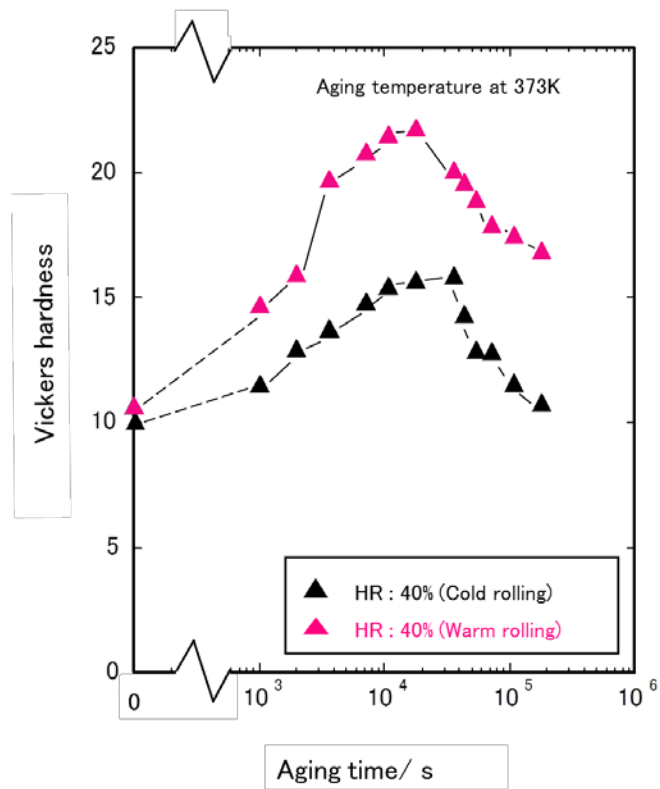


図 3.42 温間および冷間圧延された C7'合金の 373 K における時効硬化曲線



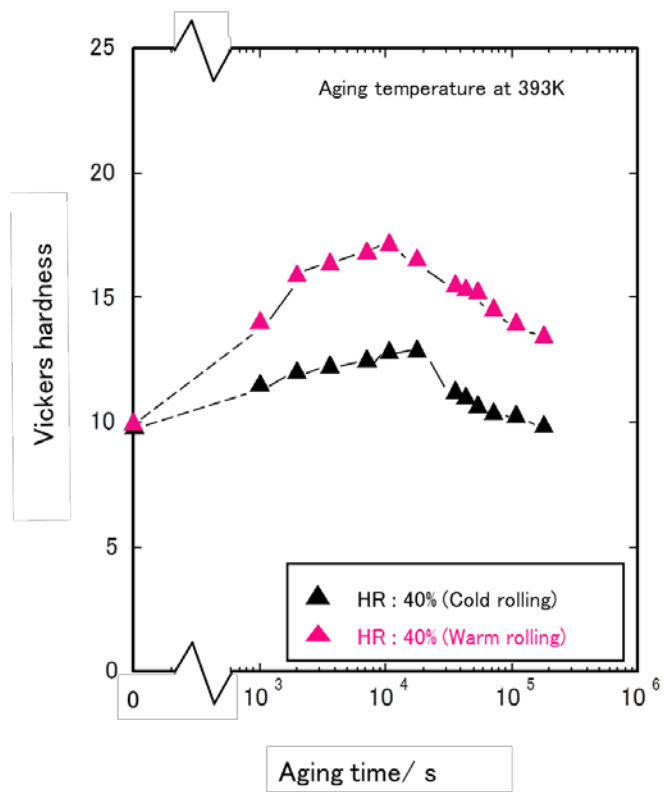


図 3.43 温間および冷間圧延された C21 合金の 393 K における時効硬化曲線

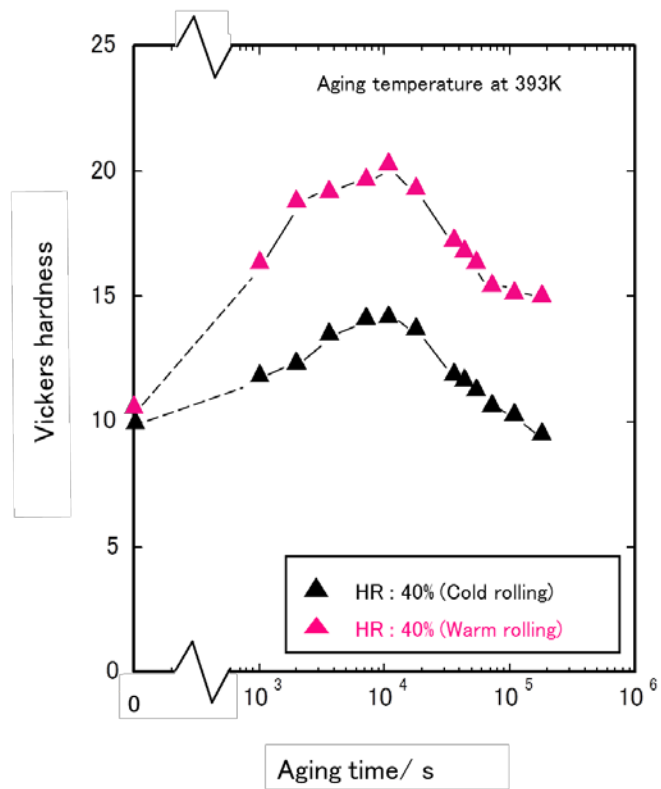


図 3.44 温間および冷間圧延された C7'合金の 393 K における時効硬化曲線

表 3.13 温間および冷間圧延された C21 合金と C7'合金の  
時効温度 353 K における硬さ測定値

Aging time / s	Vickers hardness / HV at Height reduction 40%			
	C21		C7'	
	Cold rolling	Warm rolling	Cold rolling	Warm rolling
1.0x10 <sup>2</sup>	9.9	10.0	10.1	10.7
1.0x10 <sup>3</sup>	10.0	11.0	10.3	13.9
2.0x10 <sup>3</sup>	10.7	11.7	11.4	16.2
3.6x10 <sup>3</sup>	11.1	12.6	13.0	17.2
7.2x10 <sup>3</sup>	11.6	12.9	13.7	18.0
1.1x10 <sup>4</sup>	12.3	13.6	14.5	18.8
1.8x10 <sup>4</sup>	12.9	14.2	15.1	19.9
3.6x10 <sup>4</sup>	13.7	16.6	15.6	21.0
4.3x10 <sup>4</sup>	14.1	16.9	16.9	21.7
5.4x10 <sup>4</sup>	14.5	16.8	16.7	19.8
7.2x10 <sup>4</sup>	14.3	16.0	16.7	19.3
1.1x10 <sup>5</sup>	13.5	15.6	16.5	18.8
1.8x10 <sup>5</sup>	13.4	14.5	16.1	18.6

表 3.14 温間および冷間圧延された C21 合金と C7'合金の  
時効温度 373 K における硬さ測定値

Aging time / s	Vickers hardness / HV at Height reduction 40%			
	C21		C7'	
	Cold rolling	Warm rolling	Cold rolling	Warm rolling
1.0x10 <sup>2</sup>	9.9	10.0	10.1	10.7
1.0x10 <sup>3</sup>	11.0	12.5	11.5	14.7
2.0x10 <sup>3</sup>	11.6	14.5	13.0	16.0
3.6x10 <sup>3</sup>	12.1	16.1	13.8	19.8
7.2x10 <sup>3</sup>	12.8	16.8	14.8	20.8
1.1x10 <sup>4</sup>	13.5	17.9	15.5	21.5
1.8x10 <sup>4</sup>	13.9	18.8	15.7	21.8
3.6x10 <sup>4</sup>	14.0	17.7	15.9	20.1
4.3x10 <sup>4</sup>	13.1	17.0	14.3	19.7
5.4x10 <sup>4</sup>	13.0	16.6	12.9	18.9
7.2x10 <sup>4</sup>	12.9	16.5	12.8	18.0
1.1x10 <sup>5</sup>	12.0	15.8	11.6	17.6
1.8x10 <sup>5</sup>	11.0	15.3	10.8	16.9

表 3.15 温間および冷間圧延された C21 合金と C7'合金の  
時効温度 393 K における硬さ測定値

Aging time / s	Vickers hardness / HV at Height reduction 40%			
	C21		C7'	
	Cold rolling	Warm rolling	Cold rolling	Warm rolling
$1.0 \times 10^2$	9.9	10.0	10.1	10.7
$1.0 \times 10^3$	11.6	14.1	12.0	16.4
$2.0 \times 10^3$	12.1	16.0	12.4	18.9
$3.6 \times 10^3$	12.3	16.5	13.6	19.3
$7.2 \times 10^3$	12.6	16.9	14.2	19.8
$1.1 \times 10^4$	12.9	17.3	14.3	20.4
$1.8 \times 10^4$	13.0	16.6	13.8	19.4
$3.6 \times 10^4$	11.3	15.6	12.0	17.4
$4.3 \times 10^4$	11.1	15.4	11.7	16.9
$5.4 \times 10^4$	10.8	15.3	11.4	16.5
$7.2 \times 10^4$	10.5	14.6	10.8	15.6
$1.1 \times 10^5$	10.3	14.1	10.4	15.3
$1.8 \times 10^5$	9.9	13.5	9.6	15.1

### 3.3.8 温間圧延材の機械的性質

機械的性質に及ぼす温間圧延の影響を調査するため、C21、C7'合金の圧下率 40 % の試料に時効処理を施した後、引張試験を行った。試験結果を図 3.45～3.48 に示す。また、引張試験の測定値を、表 3.16 と 3.17 に示す。温間圧延された C21 合金は冷間圧延材に対し、引張強さがわずかに増加し、伸びも増加したが、硬さの増加ほど顕著ではなかった。これは、図 3.35 に示すような圧延組織が導入されることにより、局所的に均一な組織となっていないためであると考えられる。なお、引張強さと伸びの増加は、温間圧延により転位同士がからみ合い安定なセル組織が形成されたことによる結晶粒微細化強化のためと考えられる。一方、温間圧延された C7'合金は冷間圧延材に対し、引張強さは増加したが、伸びは低下した。これは加工硬化による靱性の低下が原因であると考えられる。

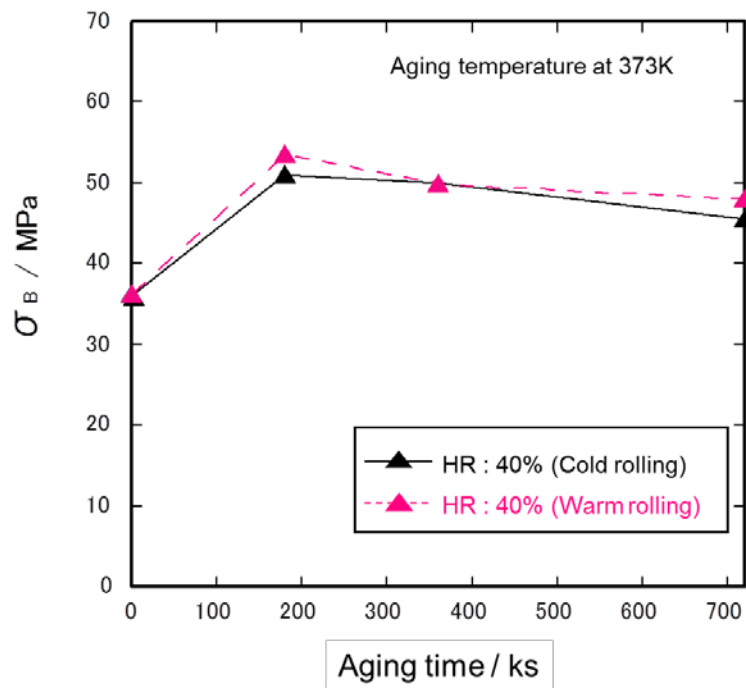


図 3.45 温間および冷間圧延された C21 合金の時効時間と引張強さの関係

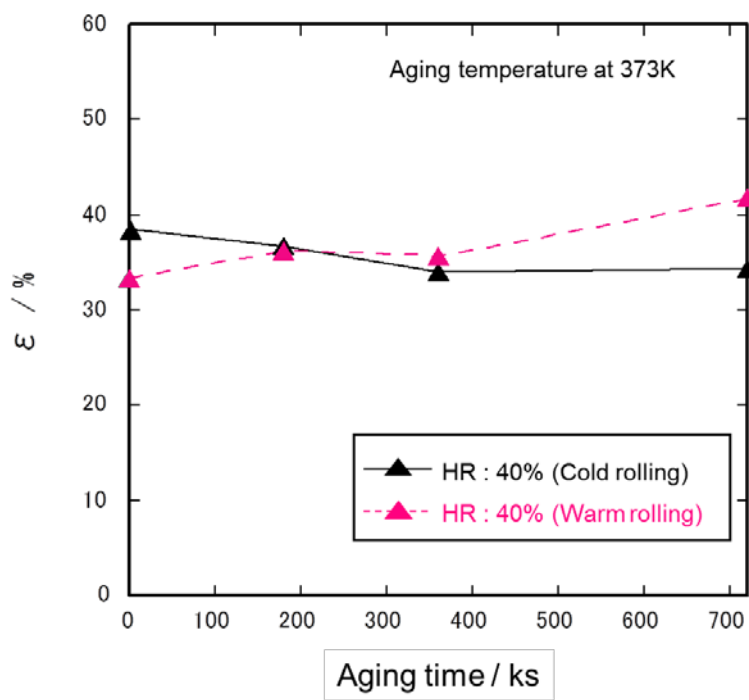


図 3.46 温間および冷間圧延された C21 合金の時効時間と伸びの関係

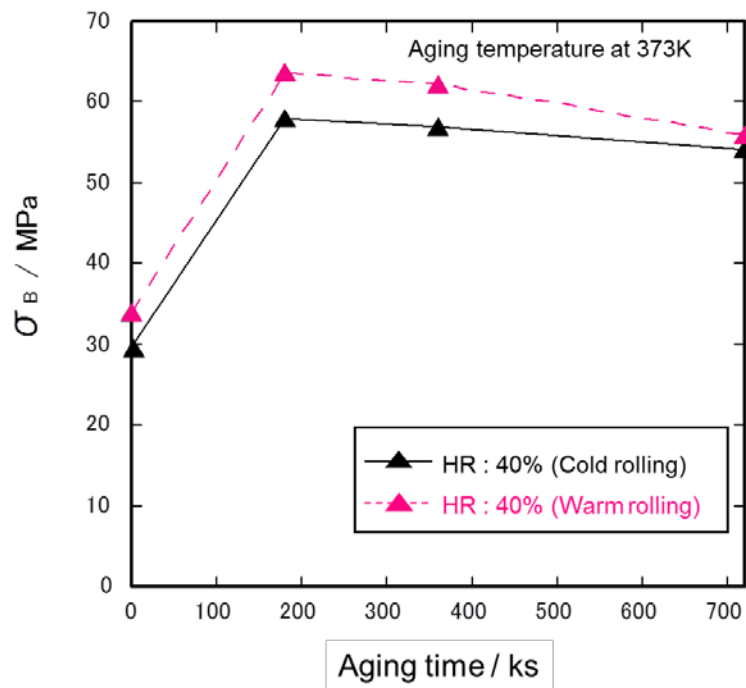


図 3.47 温間および冷間圧延された C7'合金の時効時間と引張強さの関係

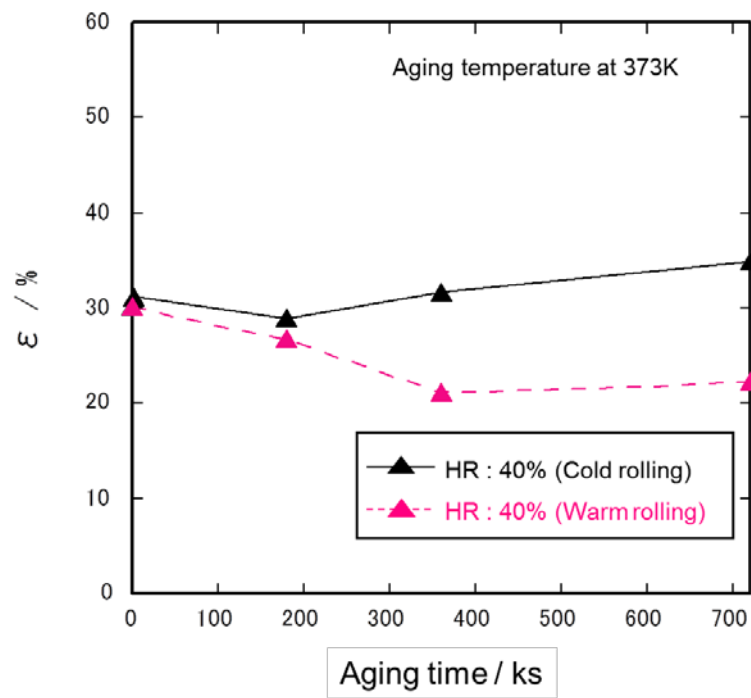


図 3.48 温間および冷間圧延された C7'合金の時効時間と伸びの関係

表 3.16 温間および冷間圧延された C21 合金の時効時間と引張強さ、伸びの測定値

Aging time / ks	Height Reduction 40%			
	Cold rolling		Warm rolling	
	Tensile strength / MPa	Elongation / %	Tensile strength / MPa	Elongation / %
0	36.1	38.6	36.2	33.2
180	50.9	36.7	53.6	36.1
360	50.0	34.1	49.9	35.6
720	45.7	34.3	48.1	41.7

表 3.17 温間および冷間圧延された C7'合金の時効時間と引張強さ、伸びの測定値

Aging time / ks	Height Reduction 40%			
	Cold rolling		Warm rolling	
	Tensile strength / MPa	Elongation / %	Tensile strength / MPa	Elongation / %
0	29.8	31.3	33.9	30.1
180	57.9	29.0	63.6	26.7
360	56.9	31.7	62.3	21.1
720	54.2	34.9	55.9	22.2

### 3.4 本章のまとめ

本章では、冷間圧延された Ba 添加鉛合金の機械的性質について系統的な実験を行い、以下のことを明らかにした。また、温間圧延された Ba 添加鉛合金についても同様の実験を行った。

(1) 冷間圧延した C21 合金は、圧下率 40 %では引張強さが向上するが、圧下率が 60%に達すると引張強さは飽和又は低下傾向となり、90 %では著しく低下することが明らかとなった。

(2) 鑄造まま材と冷間圧延材の時効硬化挙動も、引張強さと同様、圧下率が 40 %を越えると、また時効温度が高いほど最大硬さは低下した。

(3) 温間圧延された C21 及び C7'合金は時効処理を施すことにより、冷間圧延材と比較して著しい硬さの上昇が見られた。

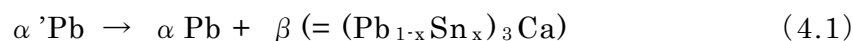
(4) 温間圧延された C21 合金は、冷間圧延材に対し引張強さがわずかに増加し、伸びも増加したが、硬さの増加ほど顕著ではなかった。一方、温間圧延された C7'合金は、引張強さの増加が C21 合金よりも大きかった。

(5) C21 及び C7'合金の冷間圧延材、溶体化処理材および温間圧延材について X 線回折により圧延および再結晶集合組織の形成について検討した。冷間圧延した C21 合金は圧下率の変化により (220) 面の存在量が増加し、圧延集合組織の形成が示唆された。一方、溶体化処理材では C21 合金と C7'合金における (220) 面の存在量の増加が認められ、再結晶集合組織の形成が示唆された。また、温間圧延した C21 合金でも (220) 面の存在量の増加が認められ、圧延集合組織の形成が示唆された。

## 第 4 章 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の電子顕微鏡を用いた微細組織観察による強化機構の検討

### 4.1 緒 言

過飽和固溶体からの析出には、連続析出と不連続析出がある。連続析出は、析出が結晶粒内に均一に起こる均一析出であり、析出に伴い母相の溶質濃度が連続的に減少する。一方、不連続析出では、2 相が同時にコロニーやノジュールを形成して析出し、その成長が行なわれる間、母相の溶質濃度が一定に保たれる。不連続析出の代表的な形態は粒界反応型析出であり、結晶粒界にパーライト状のノジュールを形成する<sup>45)</sup>。なお、粒界反応型析出は再結晶を伴うため、材料の機械的特性を損なう場合がある<sup>46)</sup>。鉛蓄電池の正極格子用合金でも、これに着目した研究が数多く行なわれている。例えば、Pb-Ca系やPb-Ca-Sn系合金の金属学的な強化機構に関する研究<sup>47),48)</sup>では、Pb-Ca系合金は時効により $\text{Pb}_3\text{Ca}$ の均一析出と粒界反応型析出を起こし、また、Pb-Ca-Sn系合金では時効により微細な $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ の粒子が下記のように連続析出する<sup>38)</sup>。



しかし、過時効により、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ の微細な粒子は、同じ $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ の粗大な層状の析出物に変化するといわれている<sup>49)</sup>。また、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ は、 $\text{Pb}_3\text{Ca}$ と比較してPb格子とのミスフィットが大きいため、より高い機械的強度が得られるとされている。しかし、Baを添加したPb-Ca-Sn系合金の強化機構については、これまでにほとんど報告されていない。一方、Ba添加Pb-Ca-Sn合金の正極格子への実用化において、生産性向上のために従来の鑄造方式の格子製造法に代えて、圧延シートをエキスパンド加工する手法が実用化されている。この手法では、生産性が高く、軽量の電極板の製造が可能である。しかしながら、Pb-Ca-Sn合金に圧延を加えると、時効、過時効、再結晶が競争的に生じるため<sup>37),38)</sup>、腐食量が増加し、グロース問題が発生し、機械的特性の低下が懸念されている。これらのBa添加による機械的特性の改善や圧延による性質の変化は、その微細組織に起因していることが予想される。これまでに著者らは、Ba添加Pb-Ca-Sn合金（C21 合金）の微細組織を



詳細に観察し、その強化機構と圧延による再結晶挙動を報告してきた<sup>50),51)</sup>。

本章では、電子顕微鏡を用いた微細組織観察により得られたデータから、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金（C21 合金）の強化機構と圧延による特性変化の原因を明らかにした。

## 4.2 実 験

### 4.2.1 合金試料

TEM 観察では、C21 合金（Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金）と比較材として C21 合金から Ba を除いたベース合金（Pb-Ca-Sn 合金）並びに C7'合金（Pb-Ca-Sn 合金）を準備した。これらの試料は、ステンレス製るつぼを用いて大気中 773 K で溶解後、423 K に加熱した鉄製鋳型を用いて短冊状に鋳造したものである。これらの試料において、鋳造まま材、393 K 時効処理材、引張試験片の破断部の 3 種類について TEM 観察を行った。合金組成を表 4.1 に示す。

表 4.1 合金試料の組成

(mass %)				
Alloy	Pb	Ca	Sn	Ba
C21	98.948	0.044	1.000	0.008
Base alloy	98.960	0.040	1.000	-
C7'	98.572	0.048	1.380	-

### 4.2.2 TEM 観察用試料

TEM 観察には、抽出レプリカ試料と薄膜試料を準備した。

抽出レプリカ試料は次のように作製した。まずエメリー紙による手研磨とバフ研磨を行った後に、乳酸 25 ml と過酸化水素水 50 ml の混合液で化学研磨を行なった。次に、蒸留水 100 ml、七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 10 g、クエン酸水和物 25 g の混合液で表面を腐食させ、カーボンレプリカ膜を蒸着した。その後、乳酸 25 ml と過酸化水素水 50 ml の混合液で化学研磨を行い、表面からレプリカ膜を

剥離させ、ジエチルエーテル中で広がったカーボン膜をシートメッシュ上にすくい取ることにより、抽出レプリカ試料を作製した。

薄膜試料は、2.2.5 項で述べた方法で作製した。エメリー紙による手研磨とバフ研磨により厚さを 0.05 mm 以下としてディンプリングを行い、これにイオンミリングにより中心部に穴を開けて作製した。なお、イオンミリング後の薄膜試料を大気中にて保管すると表面に酸化膜が生成し、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察が困難になるため、イオンミリング終了後にすぐに TEM 観察を行なった。

使用した透過型電子顕微鏡は、PHILIPS 社製 TECNAI30s であり、加速電圧は 200~300 kV として、明視野観察を行なった。更に、抽出レプリカ試料は、電子線によるダメージを考慮し、高角度散乱暗視野 (HAADF)・走査透過電子顕微鏡 (STEM) 法により観察を行なった。また、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による元素分析も行った。なお、電子線による試料の加熱を防ぐため一部の観察では試料ホルダーに冷却ホルダーを使用した。

## 4.3 TEM 観察による強化機構の検討

### 4.3.1 抽出レプリカによる析出物の観察

まず、C21 合金とベース合金の铸造まま材について、抽出レプリカ試料による析出物の析出形態の観察を行った。図 4.1 に铸造ままのベース合金の析出形態を示す。図 4.1 では、カーボンレプリカ膜のマイクログリッド像のみ観察され、析出物は確認できない。図 4.2 は、铸造ままの C21 合金の観察結果である。図 4.2 より、均一に分散した微細な析出物が観察された。つまり、C21 合金は铸造時の冷却過程において析出物が析出すると考えられ、この析出物による析出強化により铸造ままの状態で良好な機械的特性が得られるものと推察できる。

次に、C21 合金の抽出レプリカ試料を用いて、析出物の EDS による元素分析を行った。抽出レプリカ試料は、薄膜試料と比較して、母相を構成している元素の影響が少なく、析出物を選択的に抽出できるため EDS による元素分析には適当であると考えられている。図 4.3 に析出物の HAADF-STEM 像と EDS 分析結果を示す。EDS では、HAADF-STEM 像中に矢印で示した析出物について元素分析を行った。図 4.3 の EDS スペクトラム中の矢印で示したように析出物は Pb、Ca、Sn に加えて Ba を含んでおり、Ba が析出物の構成元素であることが明らかとなった。現状で

は、これらの析出物の詳細な構造や組成は判明していないが、Ba の添加により Ba を構成元素とする微細な析出物が均一に析出することで優れた機械的特性を有すると言えそうである。

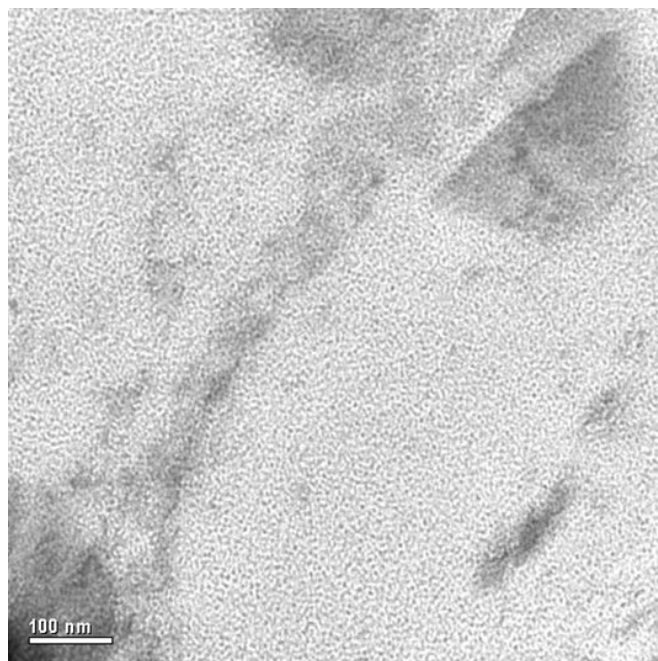


図 4.1 ベース合金の TEM 観察写真(抽出レプリカ)

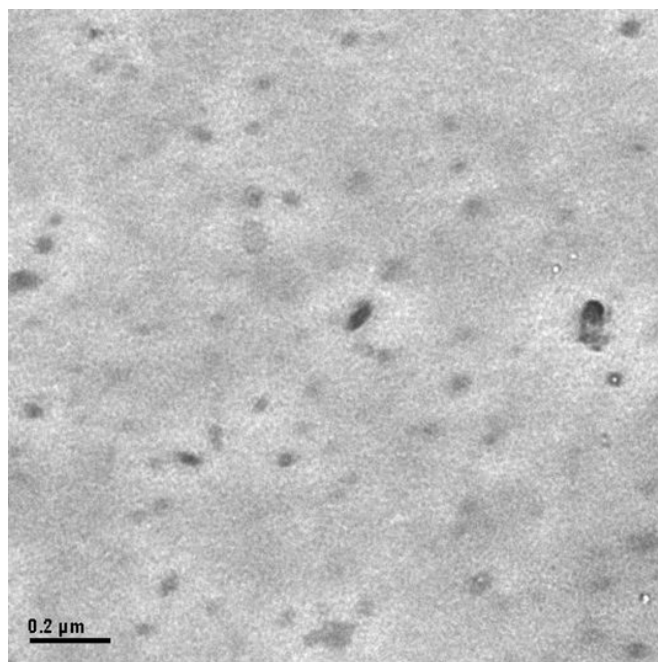


図 4.2 C21 合金の TEM 観察写真(抽出レプリカ)

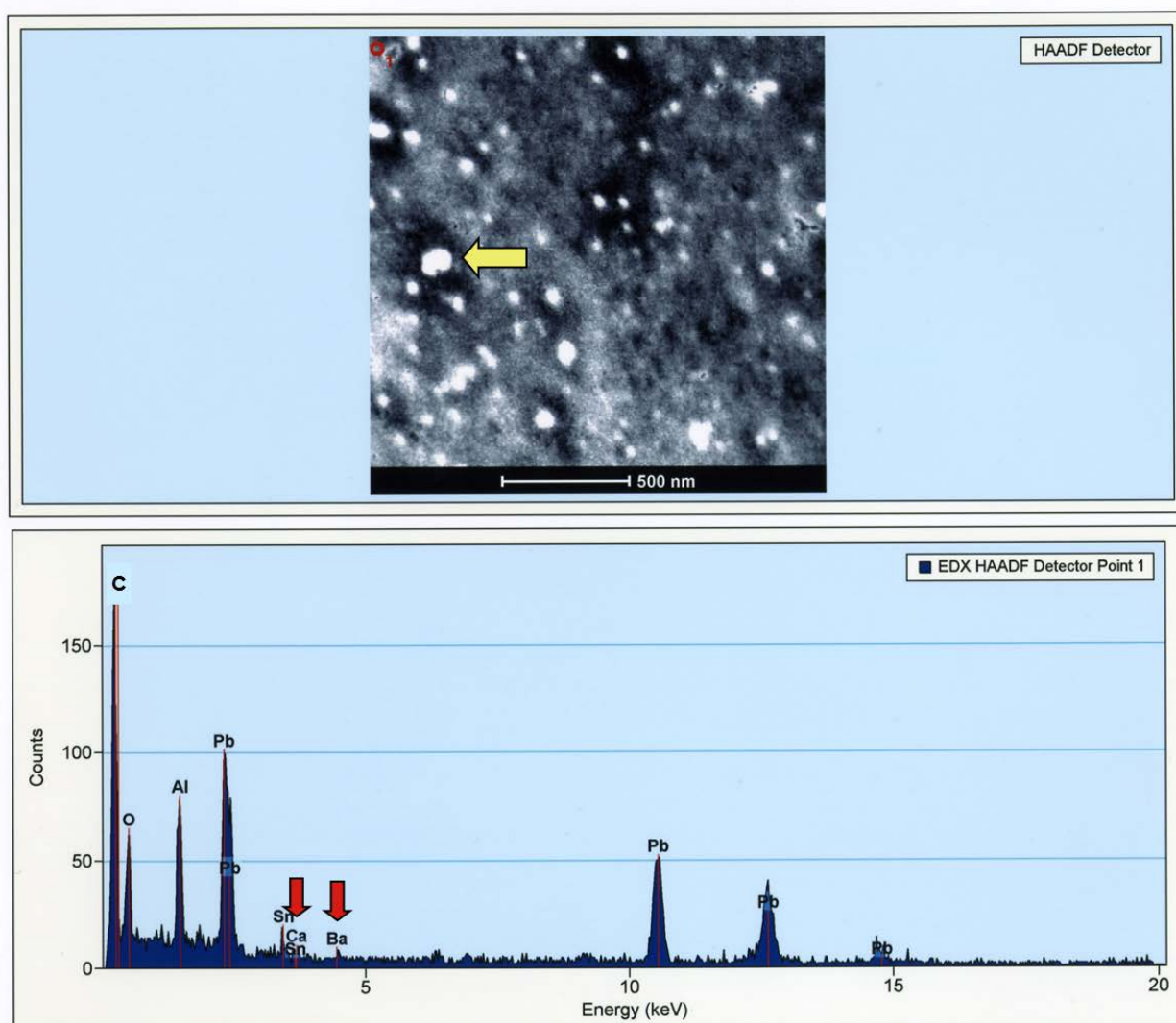


図 4.3 C21 合金の EDS 分析結果(抽出レプリカ)

#### 4.3.2 薄膜試料による微細組織の観察

ベース合金と C21 合金の鋳造まま材について、薄膜試料による微細組織の観察を行った。図 4.4 は、鋳造ままのベース合金の薄膜試料による微細組織を示している。抽出レプリカと同様に粒内には析出物は観察されない。図 4.5 に、C21 合金の微細組織を示す。図 4.5 より、球状に近い析出物が均一に析出していることが分かる。

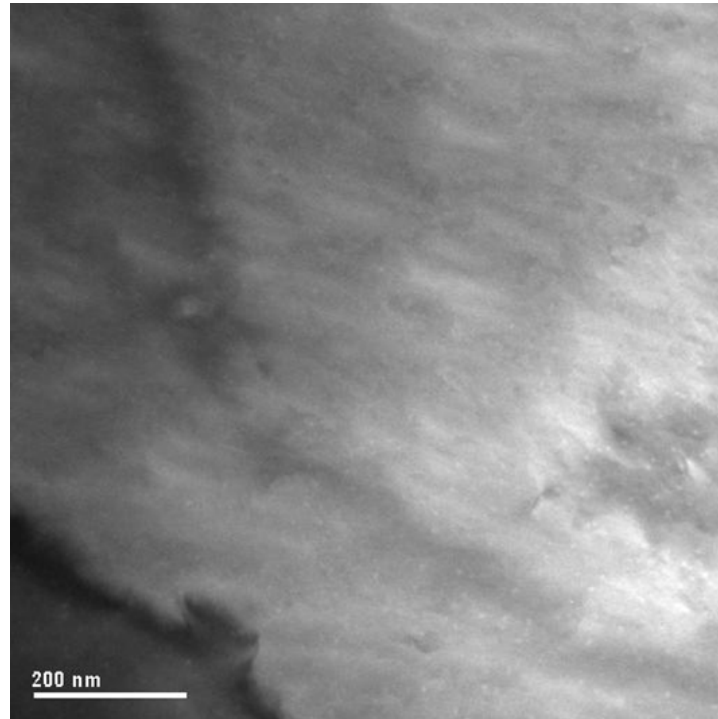


図 4.4 ベース合金の TEM 観察写真(薄膜)

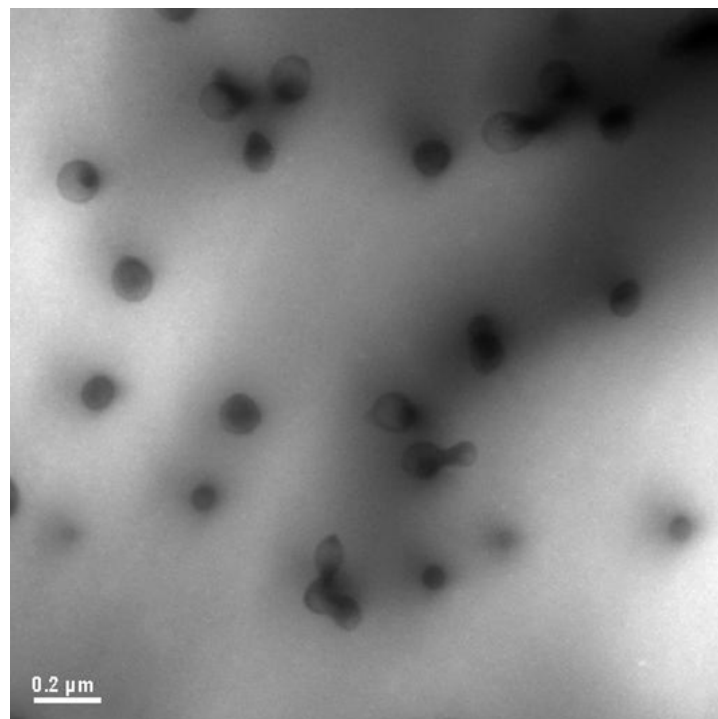
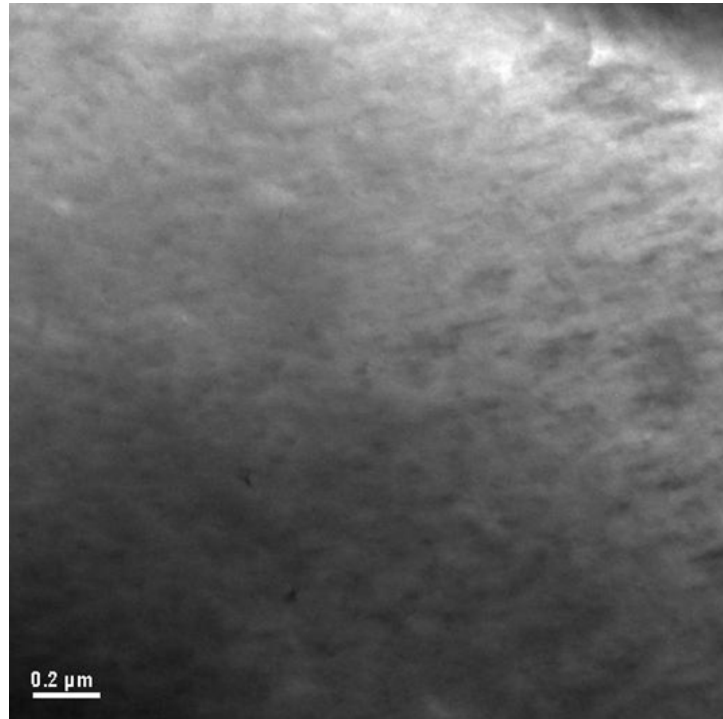


図 4.5 C21 合金の TEM 観察写真(薄膜)

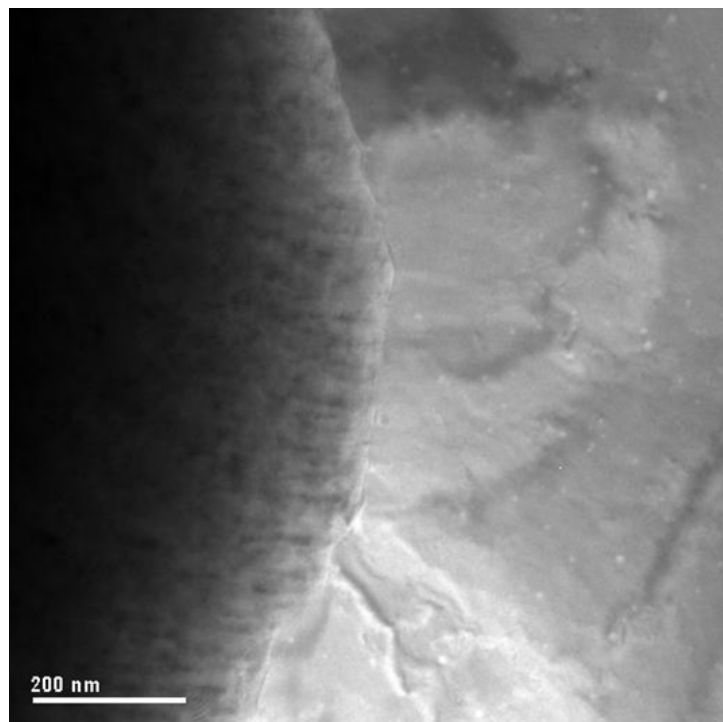
次に、393 K 時効処理材の薄膜試料による微細組織の観察結果を示す。図 4.6 は、時効処理後のベース合金の微細組織を示している。図 4.6 の(a)は結晶粒内、(b)は結晶粒界付近の微細組織である。図 4.6 より、ベース合金では、393 K での時効処理を施しても(a)の結晶粒内には析出物は認められなかった。しかし、(b)の結晶粒界付近では、粒界に沿って梨地状の析出物が確認された。これは不連続析出物であり、パーライト状のノジュールが形成された粒界反応型析出と推察される。Al 合金の応力腐食割れのように、粒界析出は合金の機械的特性を低下させる場合が多いと考えられている。

図 4.7 に、C21 合金の時効後の微細組織を示す。均一に分散した粗大な析出物と微細な析出物が観察された。粗大な析出物は、鑄造時に析出した析出物が更なる時効処理により過時効状態となり成長したと考えられ、微細な析出物は 393 K の時効処理によって析出したものと考えられる。なお、薄膜試料で観察された析出物も EDS による元素分析を試みたが、電子線による損傷が激しく、分析することができなかった。

以上の薄膜試料による観察から、Ba の添加は析出物の生成を促進するとともに、析出形態にも影響を与えることが判明した。



(a) 結晶粒内



(b) 結晶粒界付近

図 4.6 ベース合金の時効後の TEM 観察写真(薄膜)

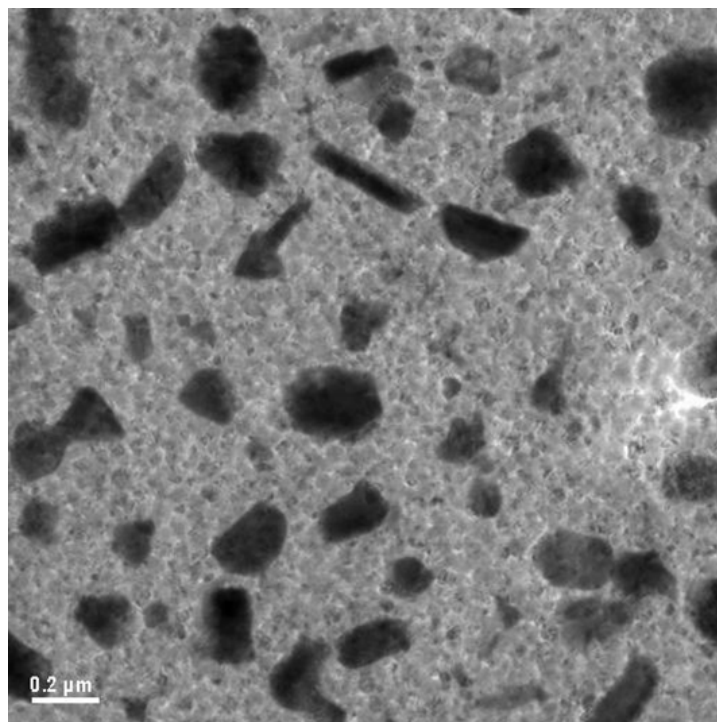
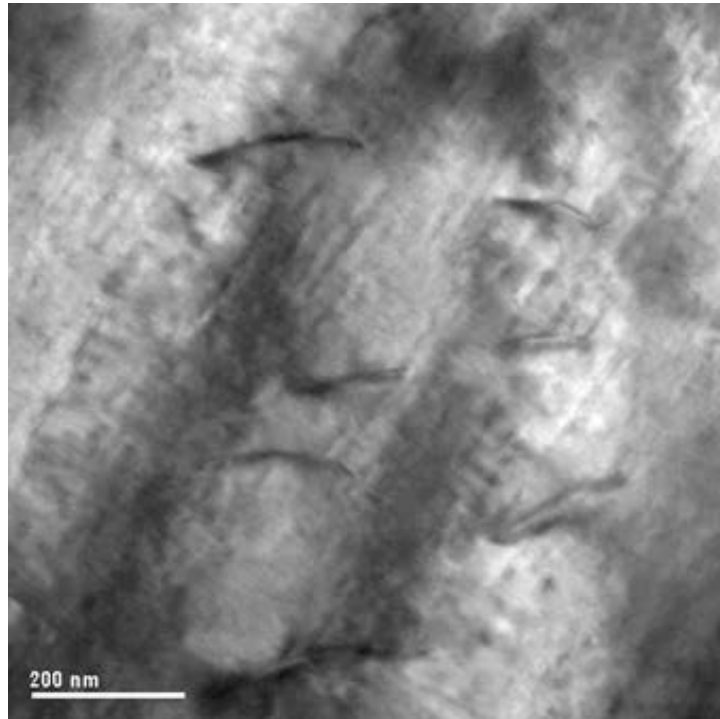


図 4.7 C21 合金の時効後の TEM 観察写真(薄膜)

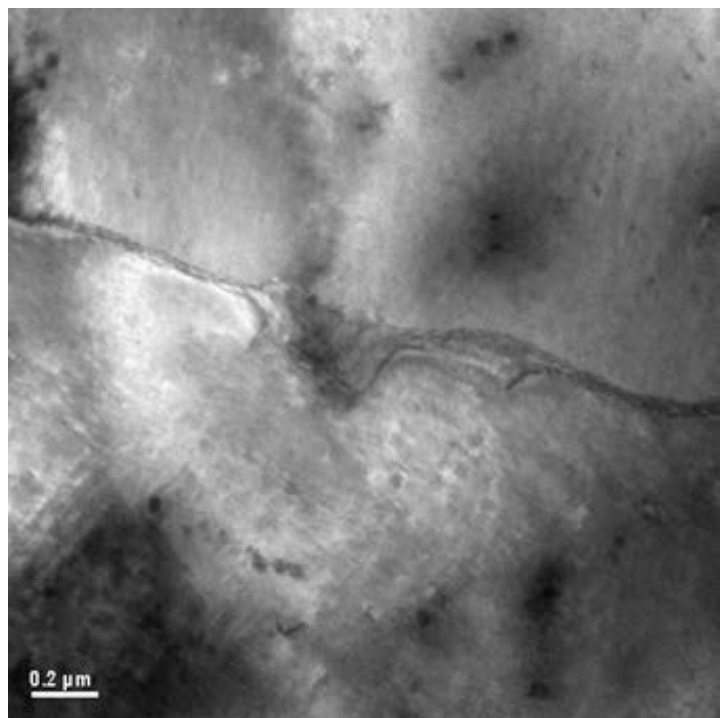
#### 4.3.3 引張試験片の破断部の微細組織

ひずみの導入による微細組織の変化を調査するために、393 K, 10.8 ks の時効処理を施した引張試験片の破断部から薄膜試料を作製し、微細組織観察を行った。図 4.8 は、ベース合金の破断後の微細組織である。図 4.8 の(a)より、ベース合金ではマトリックス中に転位はほとんど確認されず、わずかに孤立した転位が見られた。また、(b)より、粒界が拡大して見られ、これは転位が吸い込まれたために粒界の方位差が拡大したためであり、この写真は転位が粒界に吸い込まれる状態を撮影したものである。このように、ベース合金では析出物による分散強化がほとんど機能しないため、転位が容易に移動してしまい、クリープ特性に劣ると考えられる。また、転位が移動し結晶粒界で消滅するために粒界の方位差が増加し、大きなミスフィットが生じ、粒界の耐食性も低下すると思われる。





(a) 視野 1



(b) 視野 2

図 4.8 ベース合金の破断後の TEM 観察写真（薄膜）

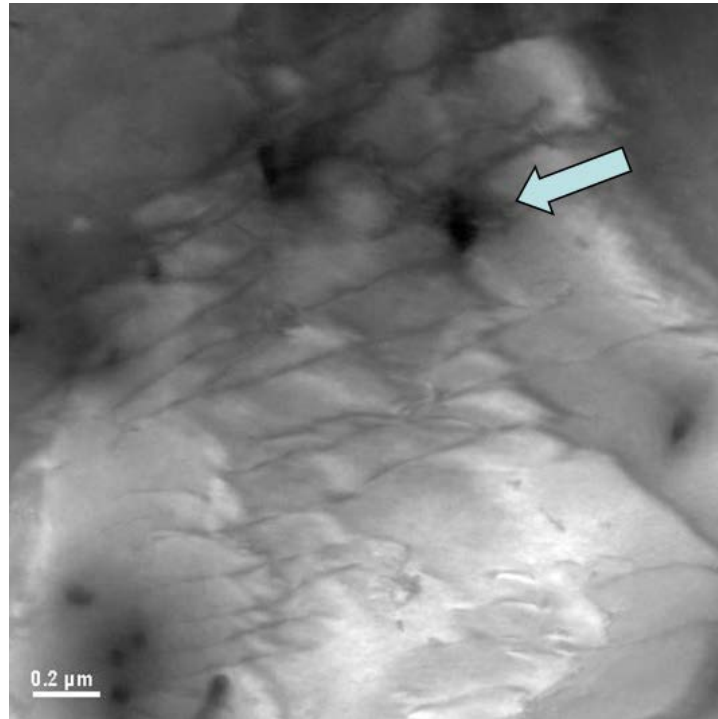
図 4.9 は、C21 合金の破断部の転位組織である。(a)より、図中の矢印で示した析出物に転位の移動が妨げられタングルを形成していることが分かる。更に、タングルを形成している転位に他の転位が絡み合って結晶粒内に均一に分散しているのが確認できる。また、(b)では、結晶粒内に均一に分散した転位が見られる。これらはマトリックスに分散した微細な析出物による転位のピン止め効果が有効に機能したためであり、本合金が典型的な分散強化型合金であることを裏付けている。

#### 4.3.4 微細組織に及ぼす時効処理の影響

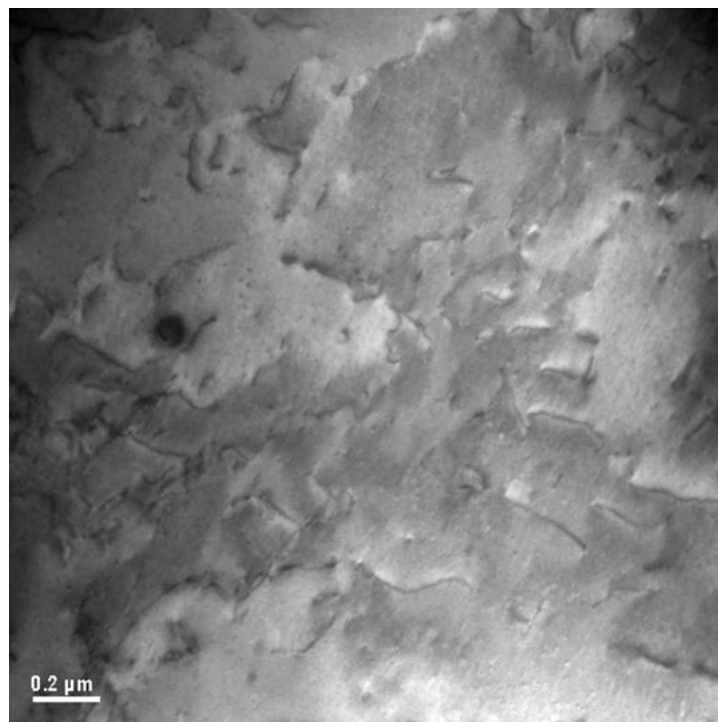
次に自然時効処理によって生成した析出物の析出形態を調査するために透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて微細組織観察を行った。

図 4.10 は 533 K 溶体化処理材に自然時効処理を 168 hr 施した C21 合金の TEM 観察像である。結晶粒内に微細な析出物が均一に分散していることが確認できた。また、析出物の粒径は約 6 nm のサイズであった。ここでは、析出物の制限視野回折を試みたが、ビームを絞ると数十秒で析出物が消失するため、回折像を得ることができなかった。更に、これらの析出物はマトリックスに対してコントラストを有しており、母相と非整合であると考えられる。つまり、C21 合金では、自然時効により準安定な析出相が析出すると推察される。図 4.11 は C21 合金の 553 K 溶体化処理材に自然時効処理を 168 hr 施した場合の TEM 観察像と電子線回折像である。TEM 観察から析出物に転位がトラップされている様子が観察された。また、結晶粒界に沿って針状の準安定な析出物または転位と見られる組織を観察することができる。この組織は自然時効処理により生成されたものと考えられる。

図 4.12 は C7' 合金の 533 K 溶体化処理まま材の TEM 観察像である。結晶粒界、結晶粒内に微細な析出物が観察できる。図 4.13 は C7' 合金の 553 K 溶体化処理まま材の TEM 観察像である。このバタフライ型の析出物は Pb-Ca-Sn 系の析出物であることが報告されている<sup>52)</sup>。C7' 合金では母相と整合した析出物の歪によるバタフライ型のコントラストが観察されたと考えられる。析出物は、時効に伴い母相格子と整合している状態から、部分的な整合、そして非整合へと進むため、C7' 合金の溶体化処理まま材では、析出初期の状態が観察されたと考えられる。



(a) 視野 1



(b) 視野 2

図 4.9 C21 合金の破断後の TEM 観察写真(薄膜)

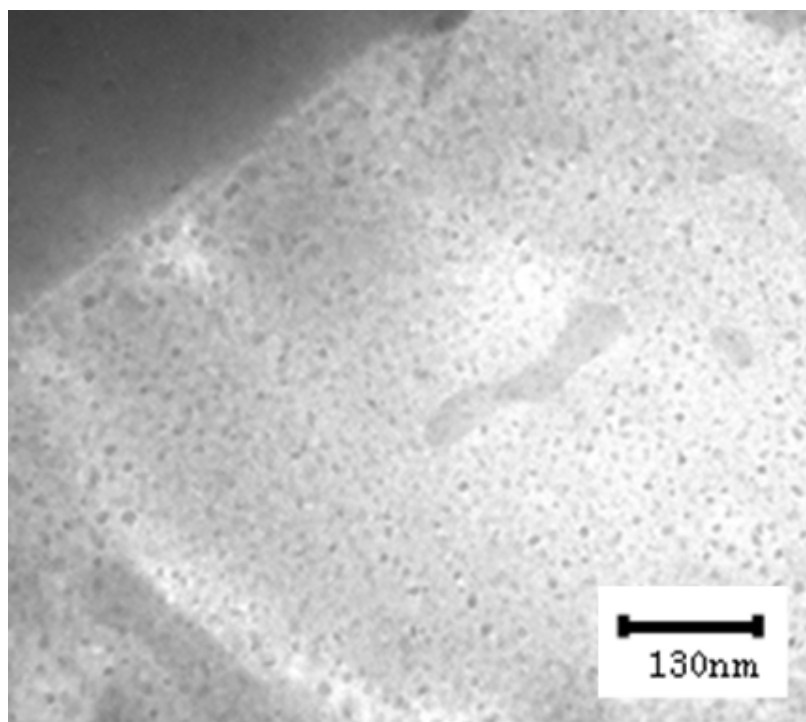


図 4.10 533 K 溶体化処理材に自然時効処理を  
168 hr 施した C21 合金の TEM 観察像

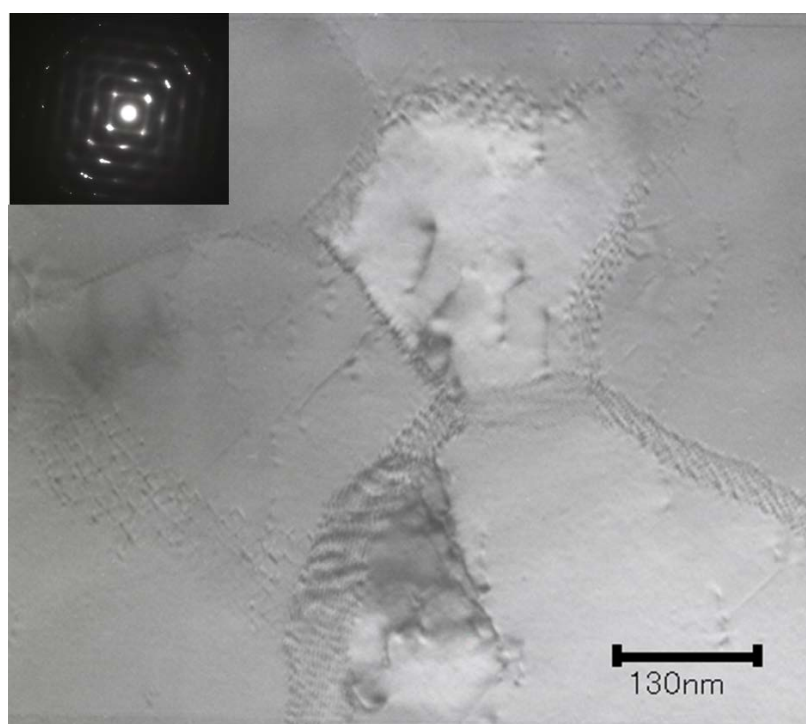


図 4.11 553 K 溶体化処理材に自然時効処理を  
168 hr 施した C21 合金の TEM 観察像

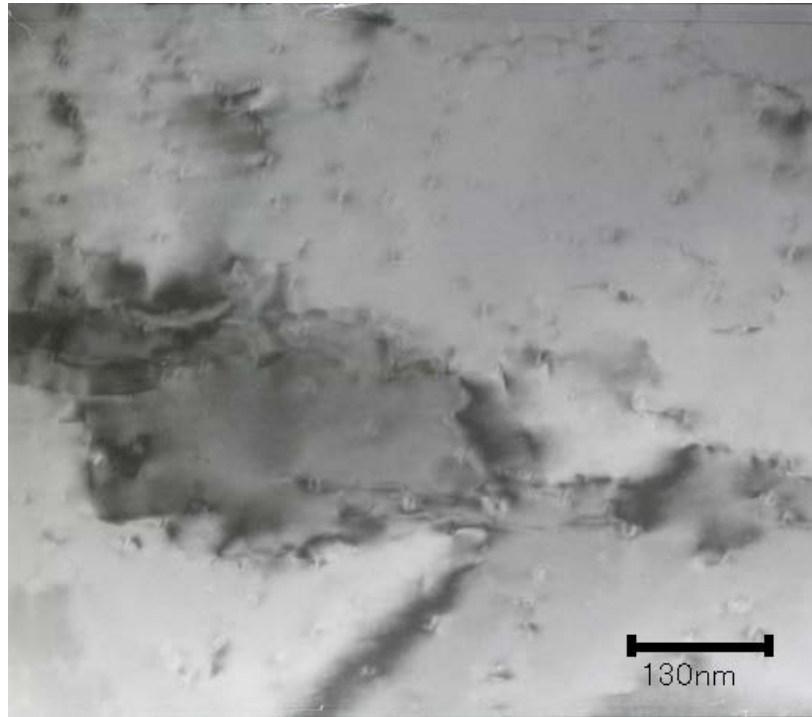


図 4.12 C7'合金の 533 K 溶体化処理まま材の TEM 観察像

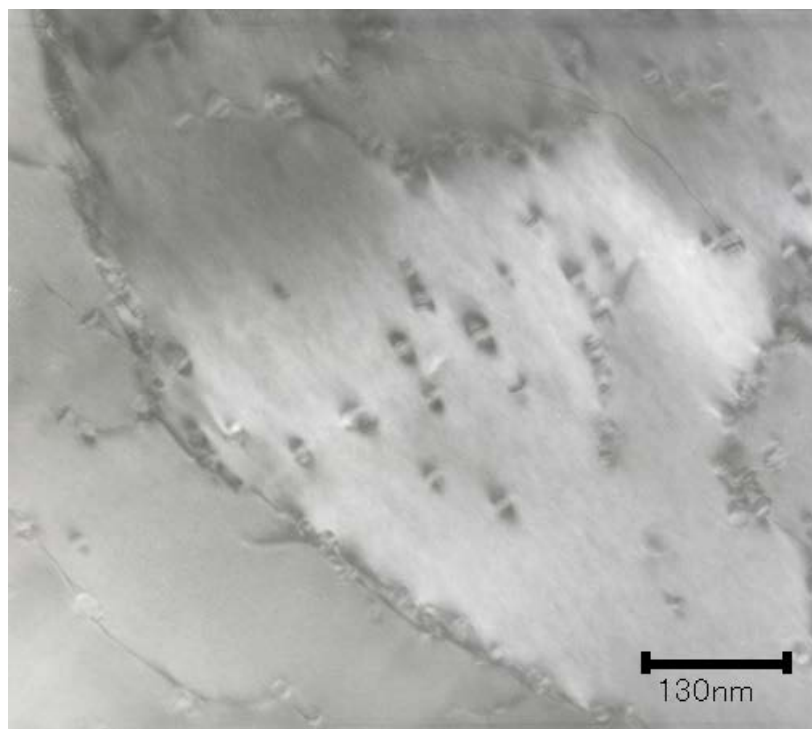


図 4.13 C7'合金の 553 K 溶体化処理まま材の TEM 観察像

以上のように、C21 合金の 533 K 溶体化処理材に 168 hr の自然時効処理を施した試料の TEM 観察結果から、結晶粒内に微細な析出物が均一に分散して存在していることが分かった。また、553 K 溶体化処理材に 168 hr の自然時効処理を施した試料からは、析出物による転位のピン止め効果や自然時効処理により析出したと考えられる準安定相または転位の形成が観察された。一方、C7'合金の溶体化処理まま材では母相格子と整合した析出物が生成し、その歪によるバタフライ型のコントラストが観察された。これは析出初期の状態を観察したと考えられる。

以上より、C21 合金は Ba 系の微細な析出物が均一に分散し転位の運動を妨げる典型的な分散強化型合金であり、この分散強化により優れた機械的特性を示すことが明らかとなった。

#### 4.4 微細組織観察による圧延材の再結晶挙動の検討

先に述べたようにC21 合金は、強固な析出物が転位運動を妨げ、優れた機械的特性を示し、その結果として腐食とグロースを相乗的に抑制する。そして、本合金の正極格子製造法として鋳造方式が適用されているが、生産性改善のため圧延シートをエキスパンド加工する正極格子製造法が普及している。この方法は、鋳造により鉛合金を作製し、冷間圧延により圧延シートへ加工した後、エキスパンド加工を行うという工程であるが、この方式をC21 合金に適応すると、高い圧下率での冷間圧延により腐食量の増加が確認され、機械的特性の低下によるグロースが発生が懸念される。この圧延による腐食量の増加は、微細組織の変化が大きく関与していると予想できる。ここで、Pb合金の加工による組織変化について、クリープ現象を基に考えてみる。グロースは、腐食環境下での格子の低速クリープ変形である。クリープ現象は原子拡散に律速された転位の運動に支配され、金属や合金では、拡散の寄与が顕在化する絶対温度融点の約 4 割の温度より高温で問題になる<sup>53)</sup>。大塚<sup>54)</sup>が報告しているように、これを電池用Pb格子に適用すると約 240 K(-33 °C)以上でクリープが問題になる。つまり、Pb合金は室温でも十分にクリープが起こり得ることになり、室温での圧延は「冷間圧延」の範疇ではないことになる。よって、Pb合金に対して、室温で大変形を加え、多量の転位を導入した場合、内部エネルギーの緩和のために、この転位が移動し、回復や再結晶といった組織変化が生じると考えられ

る。そこで、本項では、C21 合金に圧延を加えた際の組織変化を電子顕微鏡により詳細に検討した。

#### 4.4.1 圧延試料

試料は、圧延された C21 合金を使用した。圧延は室温で行い、圧下率は 0,20,40,60 及び 90 %とした。また、機械的性質に及ぼす圧延の影響を調べるために、試料に 373 K で 0~720 ks の時効処理を施した後、引張試験を行い、破断した試験片のクロスヘッドによるつかみ部と破断部を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。更に、圧延材から薄膜試料を作製し、TEM により微細組織の変化を詳細に調査した。

#### 4.4.2 圧延による微細組織の変化

圧延を施すことにより強度が低下することが明らかとなったが、この原因を調査するために微細組織観察を行った。まず、圧延まま材と 720 ks 時効材の圧下率 0、40、90 %の引張試験後の試験片表面を SEM により観察した。図 4.14 は、圧延まま材の引張試験片のクロスヘッドによるつかみ部と破断部の SEM 写真である。圧下率 0 % ( casting まま材 ) のつかみ部からは casting 組織が見られ、破断部からは引張方向に変形した casting 組織が確認できる。圧下率 40 % では、つかみ部では圧延組織、破断部からは一部に微細な結晶粒が観察された。更に、圧下率 90 % において、つかみ部では全面に微細な結晶粒が見られ、破断部ではつかみ部と比較して、更に微細な結晶粒が確認された。これらの微細な結晶粒に関して、つかみ部においては引張変形によるひずみ導入がないことから、強圧延によって形成された動的再結晶組織であり、破断部では強圧延に引張変形が加わったことによる動的再結晶組織であると考えられる。つまり、光学顕微鏡観察で確認された繊維状の組織 ( 図 3.7 ) は、圧延組織ではなく、これらの微細な動的再結晶粒であると考えられる。

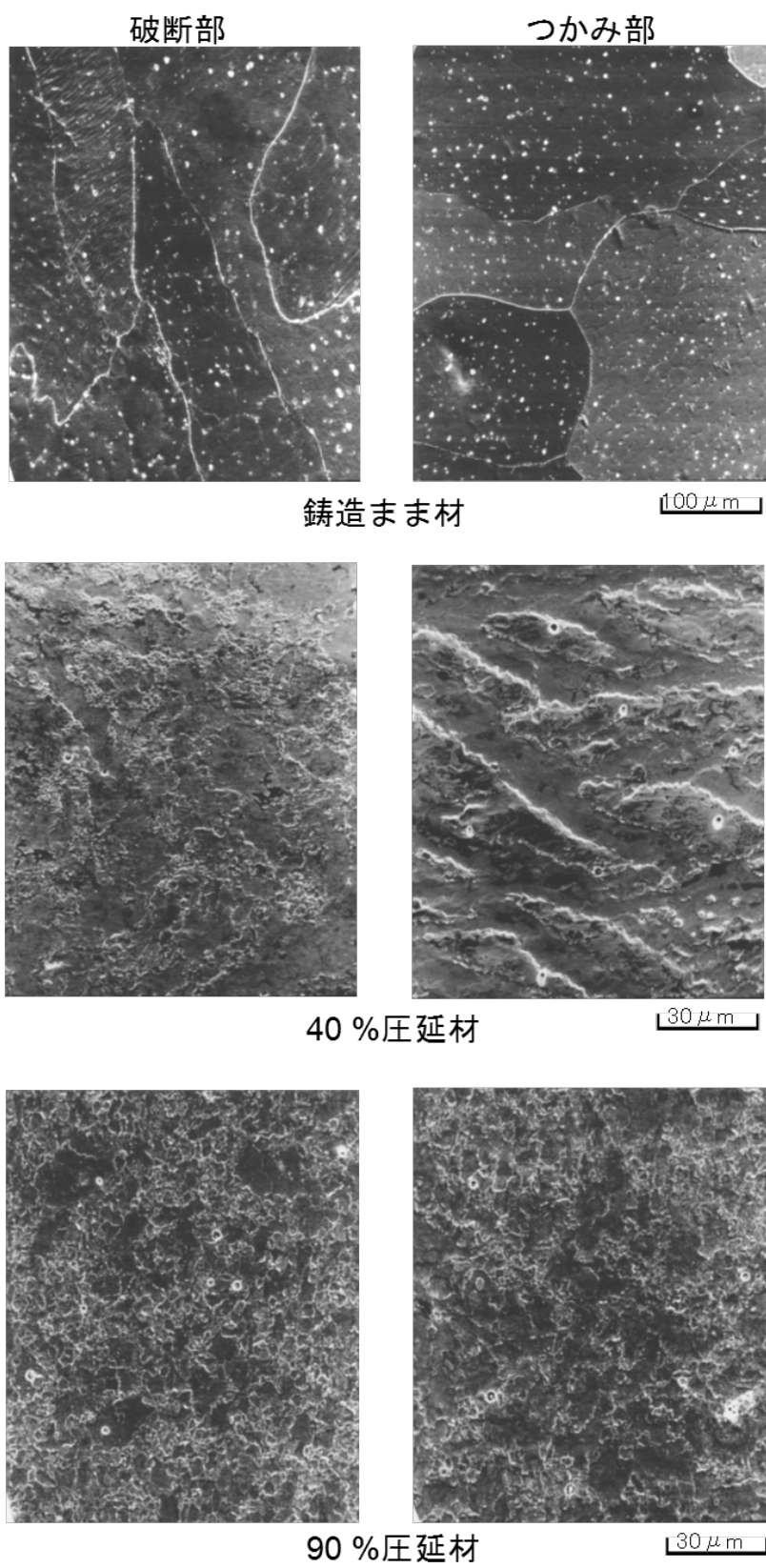


図 4.14 圧延まま材の SEM 観察写真



次に、図 4.15 に 373 K, 720 ks の時効処理を施した試験片の SEM 写真を示す。

図 4.15 より、圧下率 0 %（鋳造材）では圧延まま材と同様に、つかみ部からは鋳造組織、破断部では引張方向に変形した鋳造組織が確認され、時効処理を施したことによる組織の変化は観察されなかった。圧下率 40 %では、つかみ部からは圧延組織が見られ、一部にそれとは異なる結晶粒が形成されているのが確認でき、破断部からも同様な結晶粒が観察された。圧下率 90 %では、つかみ部からは粗大化した結晶粒が見られ、破断部ではつかみ部と比較して微細な結晶粒が確認された。これらの結晶粒は、つかみ部では圧延によって形成された動的再結晶組織が時効処理により結晶粒成長を起こし、更に圧延組織の静的再結晶も引き起こしているものと考えられる。また、破断部では、つかみ部で見られた再結晶組織に引張変形が加えられたため結晶粒が微細になった動的再結晶組織であると推定できる。以上のように、高い圧下率で圧延を行うことにより動的再結晶組織が形成されることが明らかとなり、また、時効処理を施すことにより結晶粒成長や圧延組織の静的再結晶も引き起こして強度が低下すると考えられる。

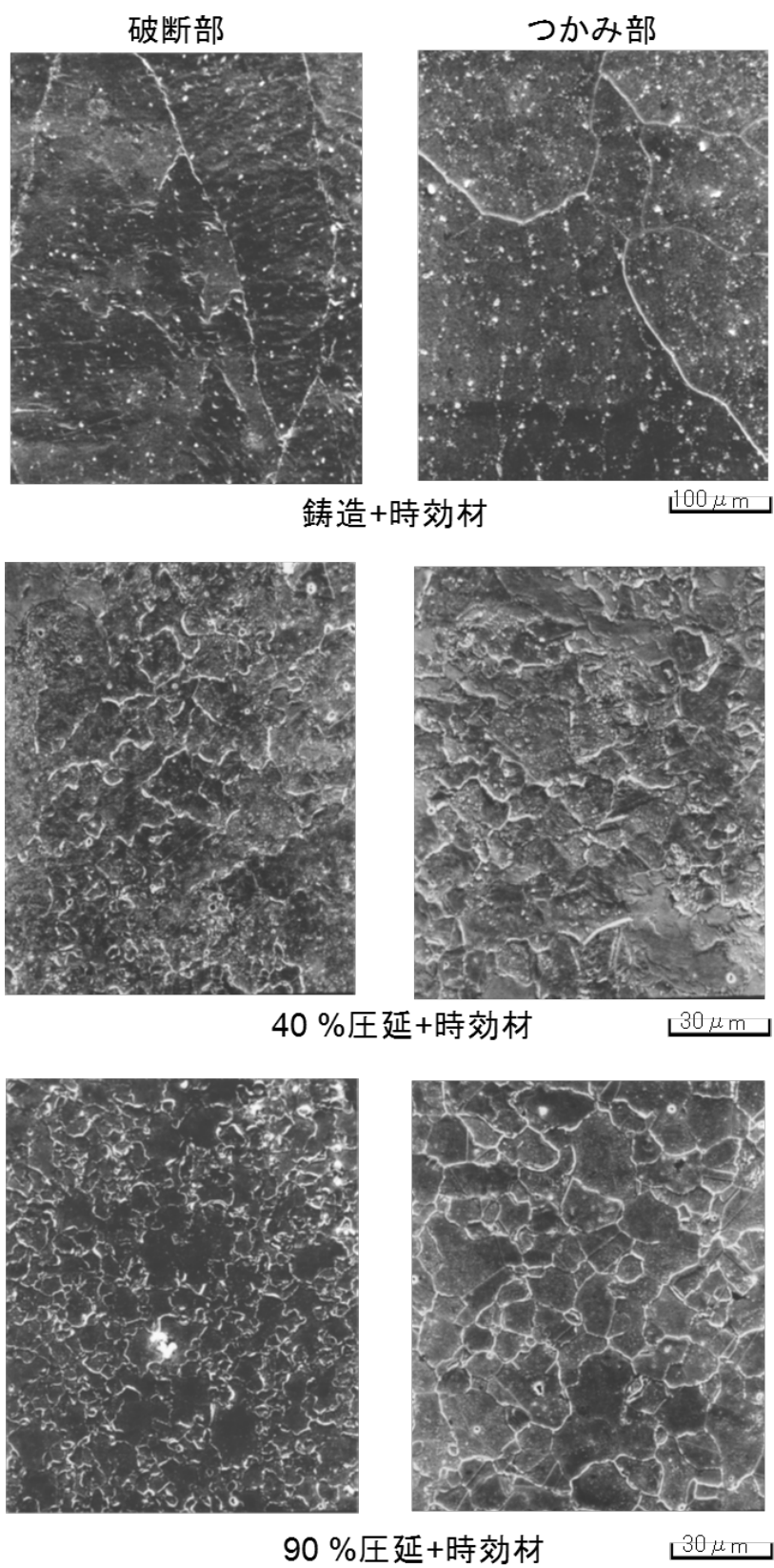


図 4.15 圧延+時効処理材の SEM 観察写真

この動的再結晶について、さらに詳しく調査するために TEM による微細組織観察を行った。図 4.16 は、圧下率 0 %（鋳造まま材）の TEM 写真である。図 4.16 より、明瞭な結晶粒界が確認され、結晶粒内にはわずかに析出物が見られるが、転位は観察されなかった。

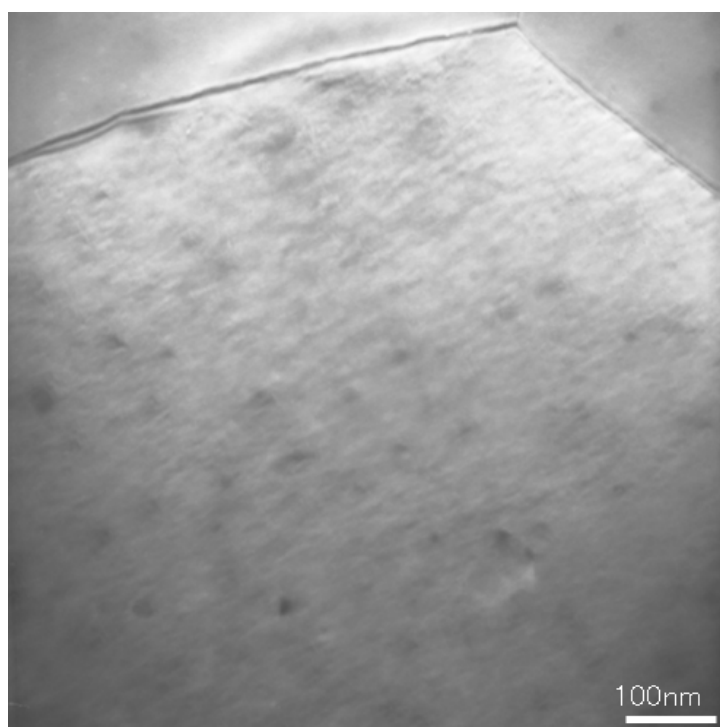


図 4.16 鋳造まま材の TEM 観察写真

図 4.17 は、圧下率 40 %の圧延まま材の TEM 写真である。図 4.17 より、中央部に結晶粒界が見られ、結晶粒内には絡み合う転位で形成されたサブグレインや孤立した転位が多数観察される。特に写真中の A と B の領域では結晶粒界付近に転位がセル組織を形成していることが確認され、C の領域ではセル組織の内部にさらに微細なセル組織が形成されているのが観察された。しかし、析出物は観察されなかった。

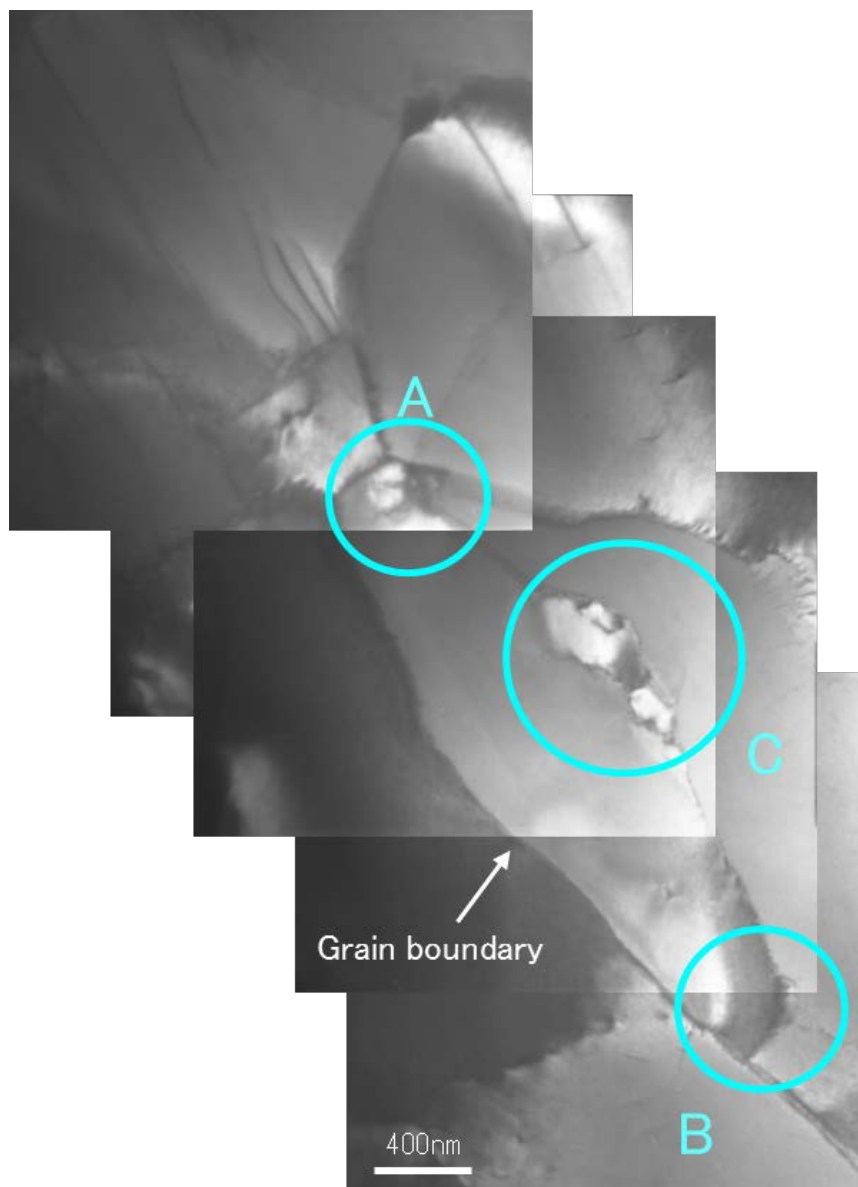


図 4.17 圧下率 40 %圧延まま材の TEM 観察写真

更に、図 4.18 に、圧下率 90 %の圧延まま材の TEM 写真と同視野の制限視野回折像を示す。図 4.18 の TEM 写真から微細な結晶粒と同時に、100～200 nm の粗大な析出物と思われる像が観察される。また、制限視野回折像も微細な結晶粒を示すリング状の回折像とは別に、スポット状の回折像が観察される。このことから、圧下率 90 %圧延まま材は動的再結晶と同時に、粗大な析出物が生成する過時効状態にあり、強度が低下したと考えられる。なお、結晶粒内から転位は確認できなかった。

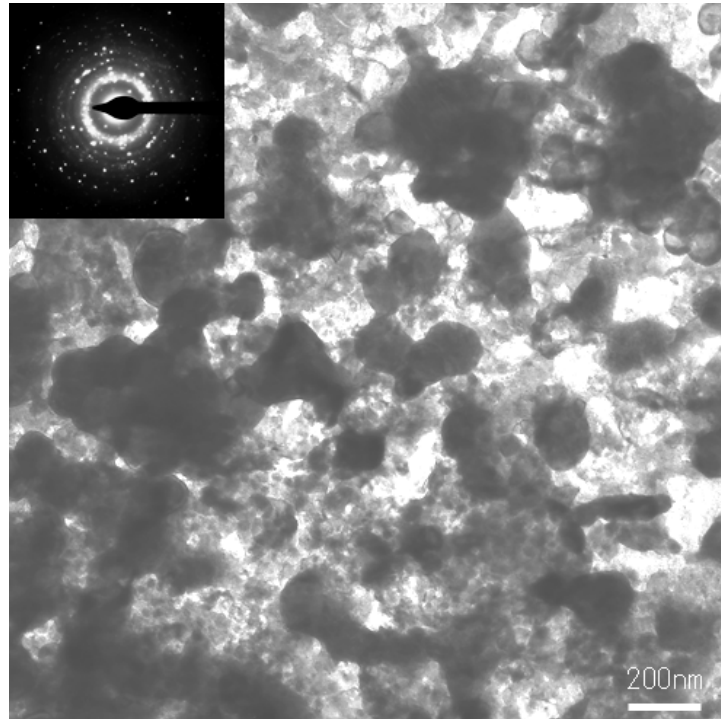


図 4.18 圧下率 90 %圧延まま材の TEM 観察写真

## 4.5 本章のまとめ

本章では、電子顕微鏡を用いた微細組織観察により得られたデータから、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金（C21 合金）の強化機構と圧延による特性変化の原因を明らかにした。

（1）C21 合金では Ba の添加が析出物の生成を促進するとともに、Pb、Ca、Sn、Ba 元素で構成された析出物がマトリクス中に均一に分散していることが分かった。

（2）C21 合金は Ba を含む微細な析出物が均一に分散し転位の運動を妨げる典型的な分散強化型合金であり、この分散強化により優れた機械的特性を示すことが明らかとなった。

（3）C21 合金は析出物により転位の運動が妨げられ、結晶粒内に転位が堆積するために表面や粒界における原子の配列に乱れが生じにくく、耐食性に良い影響を与えることが予想される。

（4）C21 合金の過飽和固溶体に自然時効処理を施した試料では、結晶粒内に約 6 nm の微細な析出物が均一に分散していることが確認できた。この析出物は電子線の照射に対して不安定であり、また母相と非整合であると考えられることから、C21 合金では、自然時効により準安定な析出相が析出すると推察される。

（5）圧下率 40 %の圧延まま材では、転位同士が絡み合いセル組織を形成していることが明らかとなり、このセル組織の形成による結晶粒微細化強化により機械的特性が向上したと考えられる。

（6）圧下率 90 %の強圧延を施した試料では、転位を含まない微細な動的再結晶組織と同時に過時効によると見られる粗大な析出物も観察され、これらが影響して強度が低下したと考えられる。



## 第 5 章 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の電気化学的特性と 自動車用従来型鉛蓄電池による評価

### 5.1 緒 言

自動車用鉛蓄電池は、自動車の快適装備の増加、車両全体の高度な電子制御化、更には電池の小型・軽量化により、電池への負荷は増大の一途を辿っている。また、エンジンの高出力化やエンジンルームの小型化・高密度搭載化とそれに伴う外気流入低下、更には都市部での渋滞走行により、高温・過充電環境下で使用されるようになった。その結果、自動車用鉛電池はこれまで以上に正極格子の腐食が進みやすい状況にある。一方、メンテナンスフリー化に伴い、従来使用していた正極格子用 Pb-Sb 系合金に代わって、Pb-Ca-Sn 系合金への代替が進んだ結果、腐食生成物の引張応力に起因するクリープ現象である格子のグロース（伸び）が問題となっている<sup>54)</sup>。鉛蓄電池の格子には充放電反応における集電体としての機能や活物質の保持などの役割があるが、過度の腐食によって通電機能を失ったり、電池反応に伴う腐食層の体積変化によって格子がグロースし、負極と接して短絡したり、格子と活物質の結合が不十分になるなどして容量低下を招き、最終的には寿命となる。使用環境の高温化は正極格子の腐食とグロースを相乗的に加速するので、正極格子に Pb-Ca-Sn 系合金を用いた電池にとって重大である。この高温対策として、1990 年代から欧米で Pb-Ca-Sn 系合金に Ag を 0.01~0.03 mass % 添加した合金が普及してきた<sup>13),14)</sup>。しかし、欧米で一般的に行なわれている乾式精練では Ag の除去が難しく、リサイクルで製造される再生鉛の Ag 不純物濃度がそれ以前の約 15 ppm から急上昇して 50 ppm 前後に達していると言われている<sup>55)</sup>。新地金が 10% しか占めない米国では、早晚 70 ppm レベルに落ち着くと言う試算もある<sup>56)</sup>。JIS をはじめ多くの国々の工業規格では上限が 50 ppm に制限されているので、電池性能への影響が懸念される。また、Ag 添加 Pb-Ca-Sn 合金は知的財産権が確立していたため<sup>14)</sup>、ライセンス料と高価な Ag の添加コストは電池の大幅なコストアップの要因となり、採用の妨げとなった。このような Ag 添加の問題を回避し、Ag 添加を凌ぐ合金の組成について探索を行い、我々は Ba 添加に注目した。まず、Ba はリサイクルしても精練による除去が容易で蓄積する恐れがない。次に、Ca を Ba に代えた Pb-Ba-Sn 合金は、耐食性と耐クリープが優れ、正極活物質と格子の界面に密着性の良い腐食層を生じるが、鋳



造時にクラックが発生しやすい欠点があった<sup>57)</sup>。従来のBa添加Pb-Ca-Sn合金は機械的特性が優れていたが耐食性は劣り、改良する余地があった<sup>15)</sup>。また、この合金の知的財産権は確立していたが、強い権利とは言えなかった<sup>16)</sup>。そこで、我々はBa添加Pb-Ca-Sn合金に着目して改良を重ね、C21合金として実用化し<sup>6),7),58)</sup>、知的財産権を確立した<sup>17)・20)</sup>。そして、その優れた高温耐久性から、当社のフラッグシップモデルである自動車用鉛蓄電池に採用され、販売に寄与した。

本章では、C21合金の電気化学的特性並びに製造プロセスや電池の使用中に起こる現象を模擬した機械的性質を評価した。またC21合金を自動車用従来型鉛蓄電池の正極格子に適用して実験室における試験で電池の耐久性を評価するとともに、実車試験により実用的な耐久性を評価し、C21合金の有効性を明らかにした。

## 5.2 実験

### 5.2.1 合金試料

本実験では、鑄造まま材のBa添加Pb-Ca-Sn合金（C21合金）と比較材として従来公知のPb-Ca-Sn合金、Ag添加Pb-Ca-Sn合金及び従来Ba添加Pb-Ca-Sn合金を使用した。合金組成を表5.1に示す。合金試料はステンレス製るつぼを用いて大気中773 Kで溶解後、423 Kに加熱した鉄製鑄型を用いて200 mm L×15 mm W×1.5 mm Tの短冊状に鑄造した。これらの試験片は鑄造後、二段時効処理（393 K、10.8 ks）を行ってから電気化学的評価と機械的性質の評価に用いた。

表 5.1 合金試料の組成

Alloy	(mass %)				
	Pb	Ca	Sn	Ba	Ag
C21	98.948	0.044	1.000	0.008	-
Conv.	98.740	0.060	1.200	-	-
Ag added	99.312	0.044	0.620	-	0.024
Conv. Ba added	98.324	0.060	1.600	0.016	-

Conv. : Conventional

### 5.2.2 合金の物理的性質

C21 合金と従来合金の物理的性質を測定した。合金試料の融点と凝固点は、示差熱・熱重量測定装置を用いて測定した。また、電気伝導度は4端子法により体積抵抗率を測定し、その値から算出して求めた。なお、結果は焼鈍標準軟銅の導電率（体積抵抗率は  $1.7241 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ ）を 100%ISCSとして表した。合金試料の密度は、自動湿式真密度測定器を用いて、ピクノメータ法により測定した。

### 5.2.3 合金の電気化学的性質の評価

合金の耐食性を評価するため、腐食試験を行なった。切断加工して得た 70 mm L × 15 mm W × 1.5 mm T の短冊状試験片をエタノール洗浄して試料電極とした。この電極を 333 K の sg. 1.280 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq. に浸漬した状態で 720 hr の定電位腐食試験を実施した。対極には純Pb板（純度 99.99 mass%）を、参照極にはHg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電極を、電源にはポテンショガルバノスタット（北斗電工製，HA-151）を用い、腐食電位は 1350 mV(vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)とした。試験終了後は腐食生成物をアルカリ性マニット液で溶解・除去して腐食に伴う質量変化を測定した。また、腐食電位と腐食減量の関係、及び腐食生成物についても調査した。腐食生成物はX線回折装置（リガク製，Geigerflex）により同定した。測定条件はtarget: Cu-Kα、Voltage:40 kV、Current:40 mA、Scan speed:4 deg/minとした。

### 5.2.4 合金の実用的な機械的性質の評価

鉛蓄電池の熟成・乾燥（Curing, Drying）や化成（Formation）といった製造プロセスでは、正極格子は長時間 323 K以上の鉛合金にとっては高温にさらされるため、過時効により機械的強度が低下し、生産に支障をきたすことが懸念される。そこで、引張試験により機械的性質に及ぼす人工時効時間の影響を調査した。一方、電池における主要な劣化要因である正極格子のグロースは、電池の充放電に伴う正極活物質の体積変化と腐食生成物の成長による引張応力に起因するクリープ現象と言われている<sup>54)</sup>。そこで 373 Kでクリープ試験を行ない、グロースに対する耐久性を評価した。

#### 5.2.4.1 引張試験

引張試験とクリープ試験に用いた試験片は、JIS Z 2201 の金属材料引張試験片 No.6 に準じたダンベル状試験片を鋳造法により製作した。引張試験は次のように行なった。試験片は恒温槽（アドバンテック製、FC-610）を用いて 373 K で 0, 50, 100 及び 200 hr の時効処理を施した後、室温で引張試験を行なった。試験は引張圧縮試験機（NMB ミネベア製、TG-20KN）を用い、測定条件はクロスヘッド速度  $1.67 \times 10^{-3}$  mm/s、試験温度 298 K とした。

#### 5.2.4.2 クリープ試験

クリープ試験は、試験装置を恒温槽（アドバンテック製、FC-610）に入れ、雰囲気温度を 373 K として試験を行なった。試験荷重は 16.5 MPa で一定とし、試験片が破断するまでの時間を測定した。

#### 5.2.5 自動車用従来型鉛蓄電池による評価

C21 合金及び従来合金からなる正極格子を用いて、JIS D26 サイズの 12 V 液式鉛蓄電池を製造して高温使用における寿命性能を評価した。また、36 V 制御弁式鉛蓄電池用に設計された 2 V セルを試作して、PSOC（部分充電状態）における寿命性能を評価した。なお、電池は通常の製造プロセスで製造し、正極格子はブックモールドを用いた重力鋳造法によって製造し、負極は連続鋳造法の格子を用いた。

##### 5.2.5.1 JIS 軽負荷寿命試験

本試験は JIS D 5301 に定められている軽負荷寿命試験を加速する目的で、348 K 雰囲気中でサイクル寿命を評価した。試験後に電池を解体して正極格子の外観及び腐食とグロースを評価した。また、正極格子周囲の腐食層の状態を格子断面の SEM 観察により評価した。

##### 5.2.5.2 タクシー実車試験

本試験では横浜とタイ・バンコクのタクシーに電池を搭載し、実車における寿命を評価した。タクシーは 1 年中 24 時間休みなく運行し、鉛蓄電池は常にエンジンルーム内で高温・過充電状態に置かれるため、実車試験による電池の劣化を加速す

ることができる。また、タイのバンコクは年間の平均最高気温が 303 K 以上と日本と比較して大幅に高いため、タクシーを用いた実車試験を更に加速することができる。試験後は電池を解体して正極格子の腐食とグロースを評価した。

### 5.2.5.3 PSOC (Partial State of Charge) サイクル寿命試験

本試験では 333 K 雰囲気中でマイルドハイブリッド車を想定したアイドリングストップ、クランキング、始動アシスト及び回生充電からなる試験を PSOC 状態で行い、サイクル寿命を評価した。また、試験後に電池を解体して正極格子の状態を観察した。

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 合金の物理的性質

C21 合金と従来合金の物理的性質を表 5.2 に示す。C21 合金と従来合金の物理的性質はほぼ同じであり、実用上の問題はないことが分かった。

表 5.2 合金試料の物理的性質

Characteristics / Alloy	C21	Conventional
Melting point /K	326	327
Solidifying point /K	318	322 *
Electric conductivity /%ISCS	7.5	7.6
Density /g·cm <sup>-3</sup>	11.2	11.2

\* Estimated

### 5.3.2 合金の電気化学的評価

#### 5.3.2.1 腐食試験

図 5.1 に合金試料の 1350 mV (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)における定電位腐食試験結果を示す。また、表 5.3 に測定値を示す。C21 合金は公表されている他の合金より優れた耐食性を示した。次に、電位と腐食減量の関係を図 5.2 に、また測定値を表 5.4 に示す。C21 合金は 1200 mV(vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)以上の広い電位領域で、従来合金と比較して 1/2 以下の質量減量であり、過充電領域においても耐食性が著しく向上していることが明らかである。

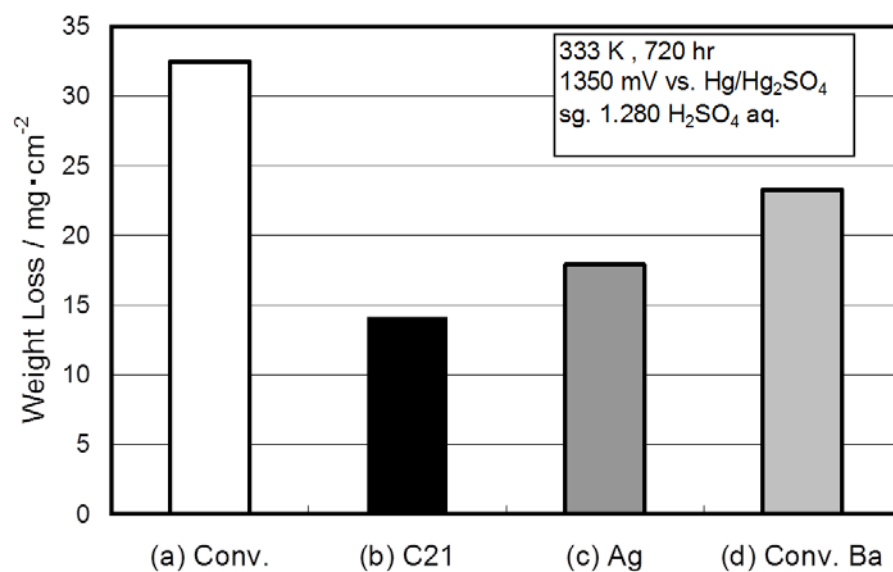


図 5.1 電気化学的腐食による質量減量の比較

表 5.3 電気化学的腐食による質量減量の比較

	(a) Conv.	(b) C21	(c) Ag	(d) Conv. Ba
Weight Loss / $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	32.5	14.1	17.9	23.3

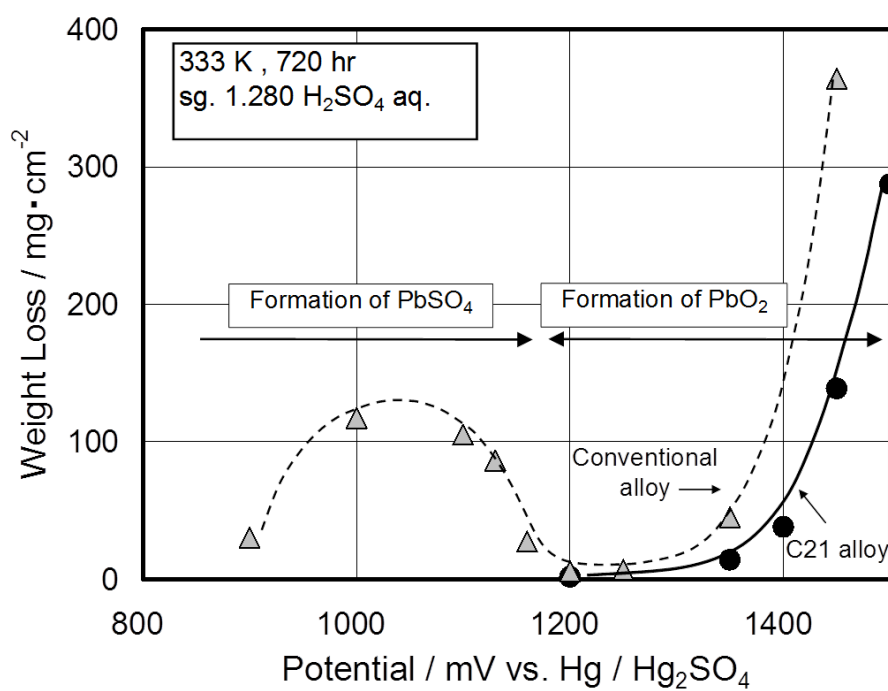


図 5.2 C21 合金と従来合金の腐食電位と質量減量の関係

表 5.4 C21 合金と従来合金の腐食電位と質量減量の関係

Potential / mV vs. Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Conventional alloy	C21 alloy
900	30	
1000	117	
1100	105	
1130	86	
1160	27	
1200	5.6	1.7
1250	6.8	
1350	45	14
1400		38
1450	364	139
1500		287

次に、X線回折による腐食生成物の同定結果を図 5.3 に示す。この結果から、図 5.2 の腐食電位と質量減量の関係は次のように説明される。正極の放電電位に相当する 1000～1100 mV(vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)ではPbSO<sub>4</sub>が生成して全面腐食型となるため大きな質量減量を示すが、平衡電位付近の 1200 mV(vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)では安定で緻密な皮膜を形成する $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>が生成して質量減量は極小化する。一方、これよりも貴側の電位では電解液の浸透性が高い $\beta$ -PbO<sub>2</sub>が生成して腐食が増加する。このことから、C21 合金は過充電領域でも $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>皮膜が維持されているため、優れた耐食性を示すと考えられる。

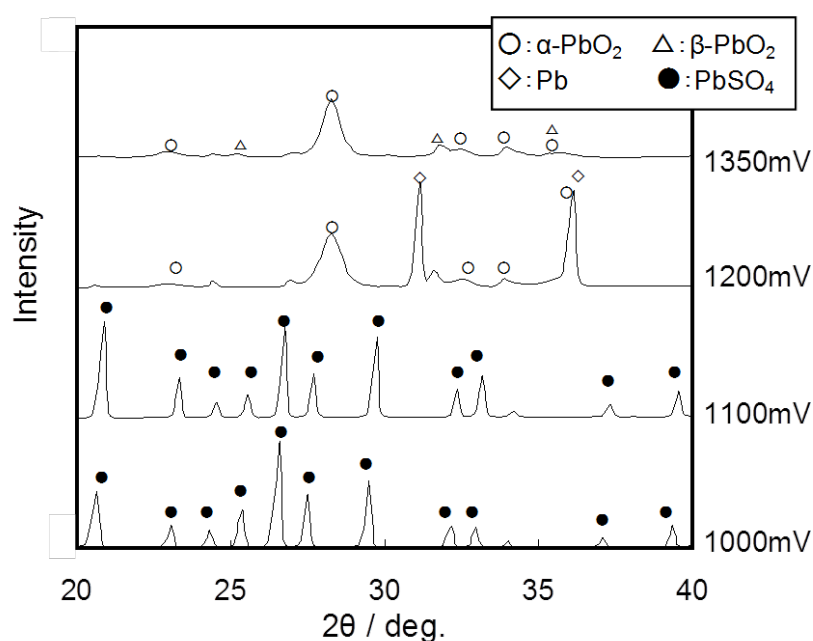


図 5.3 X 線回折による種々の電位における腐食生成物の同定

### 5.3.2.2 二段時効処理が耐食性に及ぼす影響

333 K、720 hr の腐食試験を人工時効とみなし、この人工時効前の自然時効時間を時効なし（0.1 hr）から 3, 6, 9, 12, 24 及び 48 hr と変化させた場合の腐食による質量減量を測定した。結果を図 5.4 と表 5.5 に示す。人工時効前の自然時効時間にかかわらず、腐食による質量減量はほぼ同等の低い値を示した。このことから、二段時効処理は耐食性に影響を与えないことが分かった。

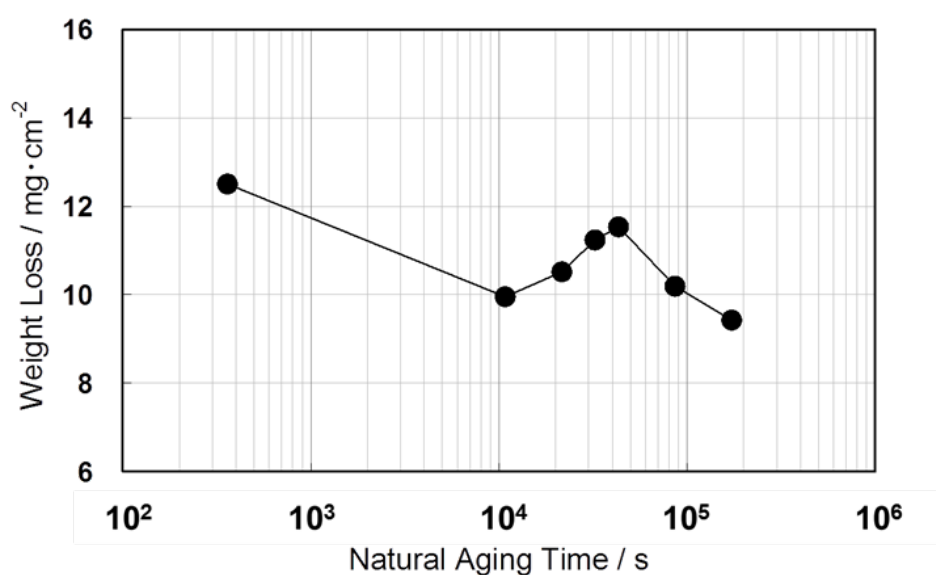


図 5.4 二段時効処理における自然時効時間が耐食性に及ぼす影響

表 5.5 二段時効処理における自然時効時間が耐食性に及ぼす影響

Natural aging time / s	Weight Loss / mg·cm <sup>-2</sup>
3.6x10 <sup>2</sup>	12.5
1.1x10 <sup>4</sup>	10.0
2.2x10 <sup>4</sup>	10.5
3.2x10 <sup>4</sup>	11.2
4.3x10 <sup>4</sup>	11.5
8.6x10 <sup>4</sup>	10.2
1.7x10 <sup>5</sup>	9.4

以上のように、C21 合金は他の合金と比較して、優れた耐食性を有することが明らかとなった。

### 5.3.3 合金の実用的な機械的性質の評価

#### 5.3.3.1 引張試験

引張試験の結果を図 5.5 と表 5.6 に示す。従来合金は 50 hr で耐力が低下し、過時効状態になったと考えられるが、C21 合金は 200 hr を経過しても耐力の低下はわずかであった。このように、正極格子が長時間高温にさらされる製造プロセスにおいても、C21 合金は機械的強度が低下しないため、製造プロセスに支障をきたさないことが分かった。

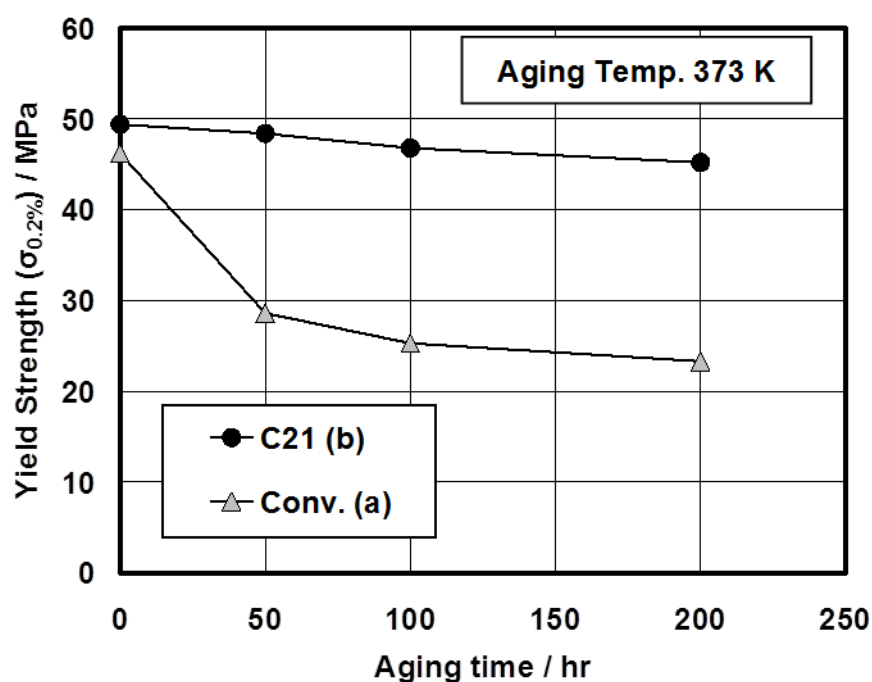


図 5.5 人工時効時間が耐力に及ぼす影響

表 5.6 人工時効時間が耐力に及ぼす影響

Artificial aging time / hr	Yield Strength ( $\sigma_{0.2\%}$ ) / MPa	
	(a) Conv.	(b) C21
0	46.2	49.4
50	28.6	48.4
100	25.3	46.8
200	23.3	45.2



### 5.3.3.2 クリープ試験

クリープ試験の結果を図 5.6 と表 5.7 に示す。C21 合金はクリープによる変形・破断に対して優れた耐久性を示した。このように、C21 合金は優れた耐クリープ性を示すことから、正極格子のグロースを抑制できると考えられる。

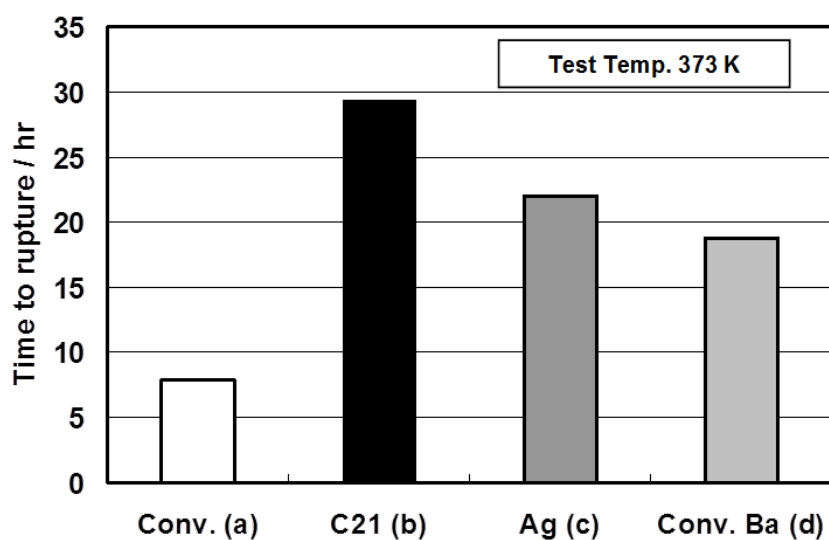


図 5.6 合金試料のクリープ試験における破断時間

表 5.7 合金試料のクリープ試験における破断時間

	(a) Conv.	(b) C21	(c) Ag	(d) Conv. Ba
Time to rupture / hr	7.9	29.4	22.0	18.8

以上のように、C21 合金は高温環境下で優れた耐食性と耐クリープ性を有することから、電池に応用した場合においても正極格子の腐食とグロースを大きく改善すると考えられる。

### 5.3.4 自動車用従来型鉛蓄電池による評価

#### 5.3.4.1 JIS 軽負荷寿命試験

図 5.7 に 348 K 雰囲気における JIS 軽負荷寿命試験の結果を示す。また、表 5.8 に測定値を示す。C21 合金を使用した電池は、従来合金を使用したものに比べ約 2 倍の寿命を示した。

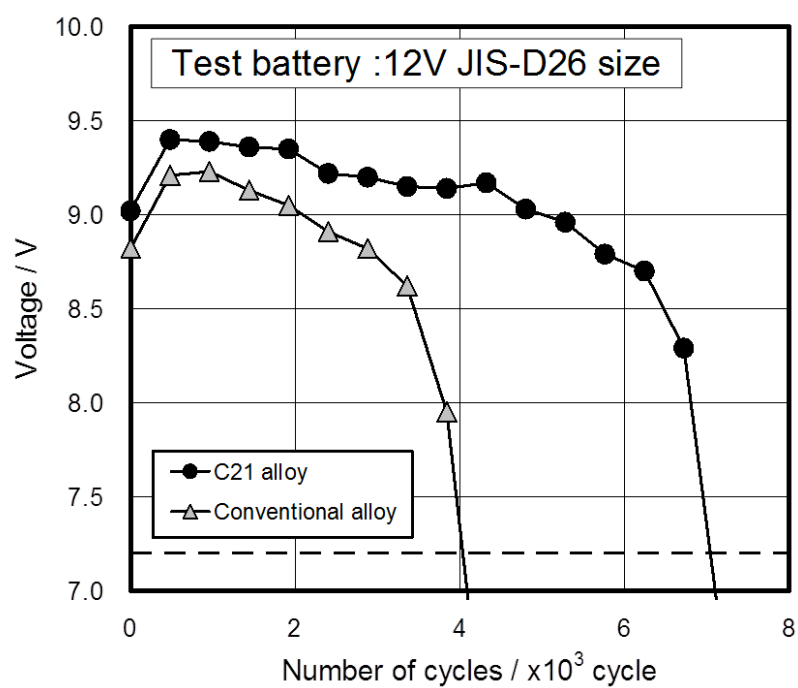


図 5.7 JIS 軽負荷寿命試験結果

表 5.8 JIS 軽負荷寿命試験結果

Number of cycles X $10^3$ cycles	Voltage / V	
	C21 alloy	Conv. Alloy
0.00	9.02	8.82
0.48	9.40	9.21
0.96	9.39	9.23
1.44	9.36	9.13
1.92	9.35	9.05
2.40	9.22	8.91
2.88	9.20	8.82
3.36	9.15	8.62
3.84	9.14	7.95
4.32	9.17	6.10
4.80	9.03	—
5.28	8.96	—
5.76	8.79	—
6.24	8.70	—
6.72	8.29	—
7.20	6.66	—

また、図 5.8 に試験終了後の正極格子の外観を示す。C21 合金を使用した正極格子は従来合金を使用したものより約 2 倍の試験期間であったにもかかわらず、正極格子の著しい腐食や折損、グロースは観察されなかった。このときの寿命原因は正極活物質の軟化及び脱落によるもので、正極格子自体はまだ寿命試験に耐え得る状態であった。

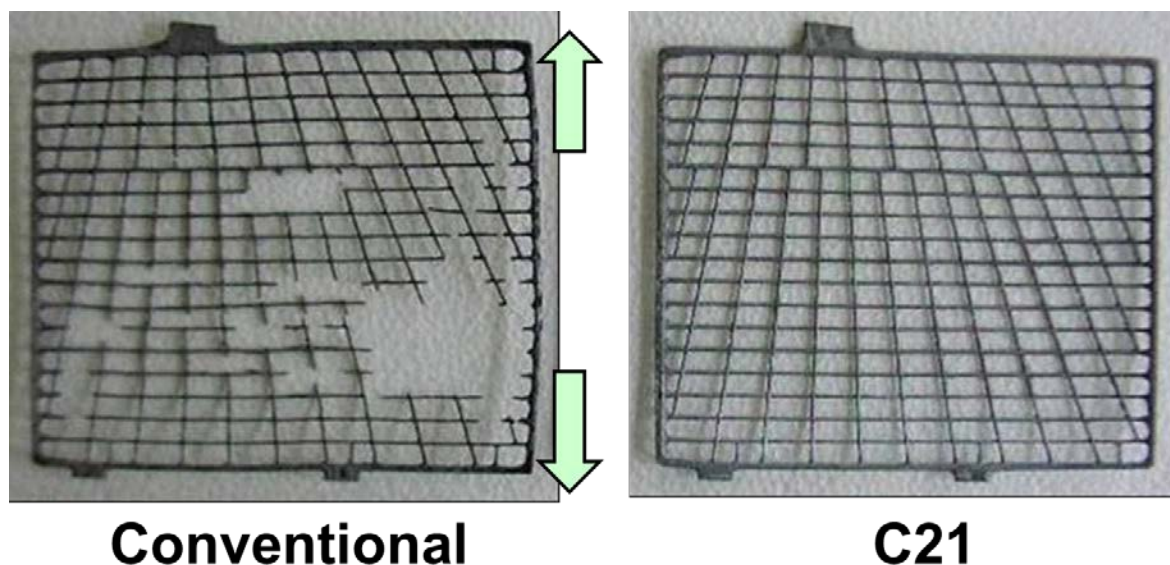


図 5.8 JIS 軽負荷寿命試験後の正極格子の外観

次に、図 5.9 に C21 合金、Ag 添加合金及び従来合金を正極格子に用いた電池の JIS 軽負荷寿命試験後の正極格子の腐食による質量減量とグロースの関係を示す。また、表 5.9 に測定値を示す。従来合金に比べ Ag 添加合金はグロースの低減効果は認められるが腐食についてはそれほど改善されていない。これに対して、C21 合金ではグロースと腐食減量の両方を抑制できることが明らかとなった。

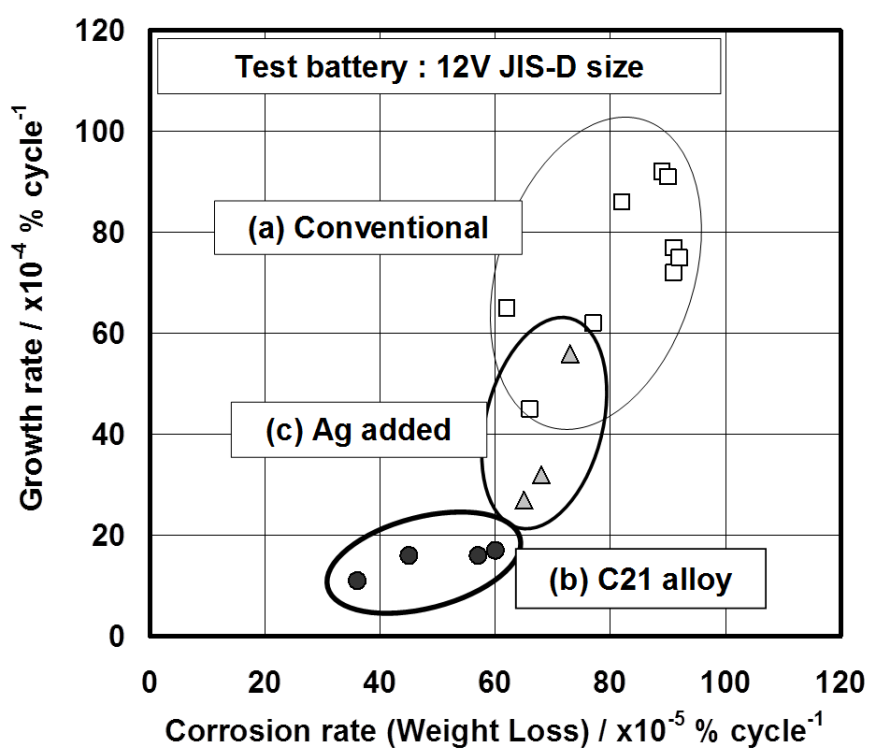


図 5.9 JIS 軽負荷試験後の正極格子の腐食率（質量減量）と伸び率の関係  
 (a) 従来合金、(b) C21 合金、(c) Ag 添加合金

表 5.9 JIS 軽負荷試験後の正極格子の腐食率（質量減量）と伸び率の関係

Alloy	Corrosion rate (Water loss) $\times 10^{-5} \% \text{ cycle}^{-1}$	Growth rate $\times 10^{-4} \% \text{ cycle}^{-1}$
Conventional alloy	91	77
	77	62
	89	92
	62	65
	91	72
	92	75
	82	86
	66	45
	90	91
C21 alloy	57	16
	45	16
	60	17
	36	11
Ag added alloy	73	56
	65	27
	68	32

図 5.10 に寿命試験 2400 サイクル経過後の正極格子腐食層断面の SEM 観察結果を示す。図中の Corrosion Layer（腐食層）は格子と PAM（Positive Active Mass：正極活物質）の界面に生じ、両者を電氣的に結合する役割がある。従来合金では格子腐食とグロースの相互作用に起因するクラックの発生や、そこから侵入した電解液による  $\text{PbSO}_4$  の綿状構造の発生によって格子／活物質界面の劣化が進行し、これによる内部抵抗の増大が寿命原因の一つとなる<sup>59)</sup>。これに対して、C21 合金を用いた格子は腐食とグロースが抑制されるため、格子／活物質界面は腐食層が薄く緻密でクラックもわずかであった。その結果、格子界面の導電体としての機能が長期間維持され、電池の長寿命化が実現したものと考えられる。

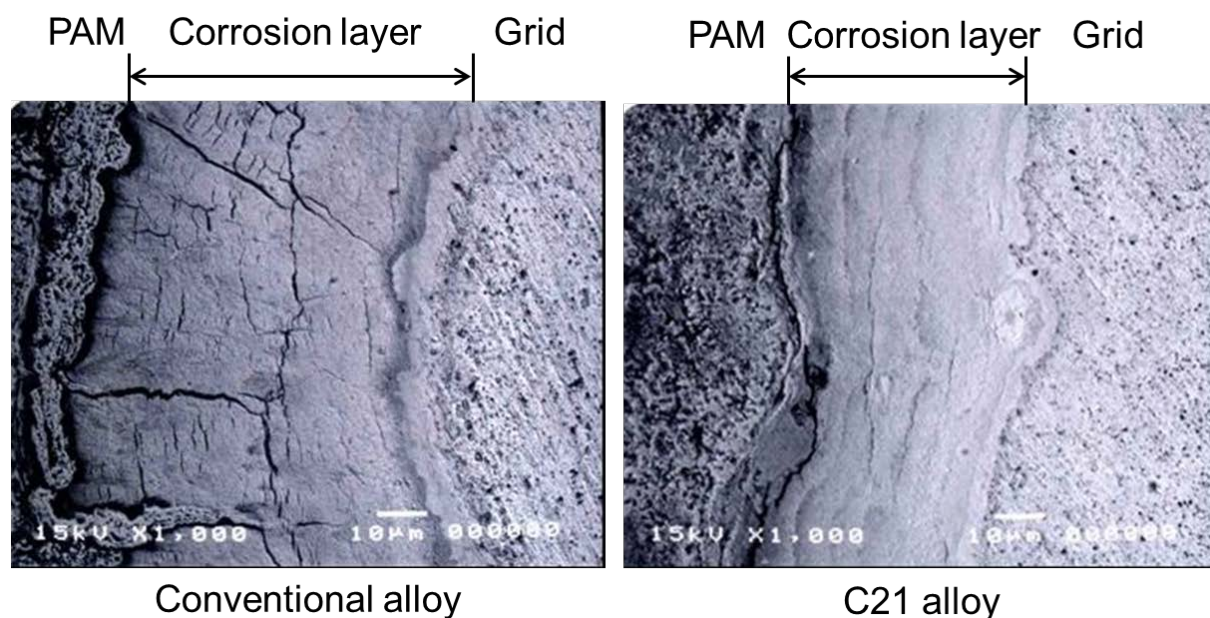


図 5.10 JIS 軽負荷試験 2400 サイクル後の格子/正極活物質界面の SEM 観察結果

#### 5.3.4.2 タクシー実車試験

表 5.10 に横浜及びタイ・バンコクでタクシー実車試験を行った電池の正極格子の評価結果を示す。横浜及びタイ・バンコクのいずれにおいても C21 合金を用いた正極格子は腐食による質量減量とグロースが従来合金の半分程度であり、高温地域においてその耐久性を実証することができた。

表 5.10 横浜（日本）とバンコク（タイ）で行なったタクシー実車試験の結果

JIS 90D26 Battery	Conventional		C21	
Test Site	Bangkok	Yokohama	Bangkok	Yokohama
Taxi service period /month	4.5	6.6	4.5	6.6
Driving distance /km	53,683	48,707	67,960	52,389
Weight Loss /mass%	21.3	16.3	11.6	12.9
Growth /%	1.12	0.82	0.57	0.26

#### 5.3.4.3 PSOC サイクル寿命試験

図 5.11 にマイルドハイブリッド車を想定した 333 K 雰囲気中で行なった PSOC サイクル寿命試験の結果を示す。制御弁式鉛蓄電池においても C21 合金を使用した場合は従来合金を使用したものに比べ約 1.5 倍の寿命を示した。

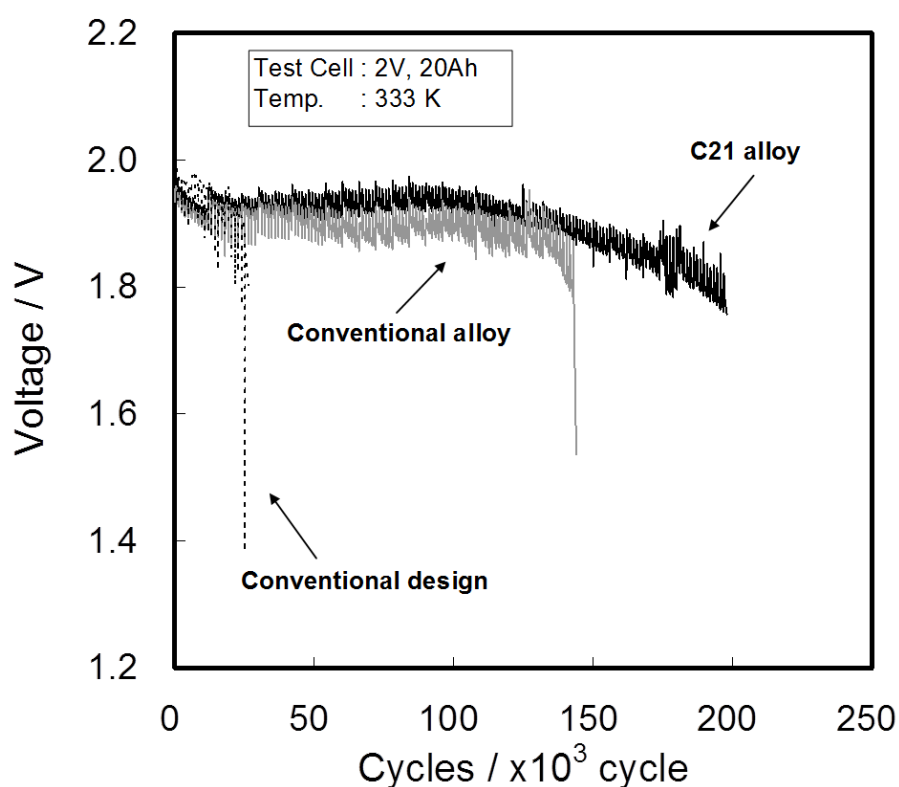


図 5.11 PSOC 寿命試験結果



また、図 5.12 に試験終了後の正極格子の外観を示す。液式鉛蓄電池の場合と同様、C21 合金を使用した正極格子は従来合金を使用したものより約 1.5 倍の試験期間であったにもかかわらず、正極格子の著しい腐食や折損、グロースは観察されなかった。なお、格子右上部の一部の格子が欠損しているのは、この部分の正面付近に負極の集電部が位置するため、充放電時はこの付近の電流密度が高くなり、腐食が進行しやすくなったためと考えられる。一方、従来合金を使用した正極格子は液式鉛蓄電池の場合よりも損傷が著しかった。これは、極板群の圧迫により活物質の脱落が抑制され、正極格子の損傷が寿命原因になったためと考えられる。

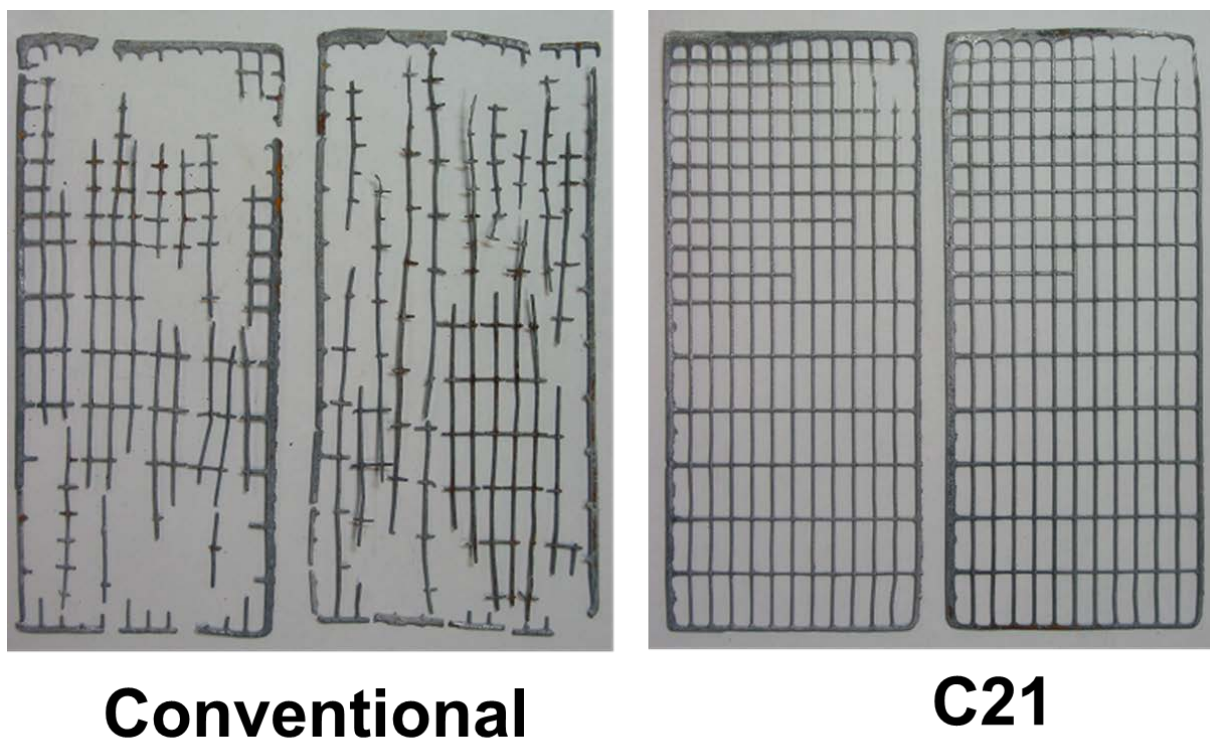


図 5.12 PSOC 寿命試験後の正極格子の外観

#### 5.4 C21 合金の採用例

以上のように、C21 合金の優れた高温耐久性が実証され、当社のフラッグシップモデルである最高級製品に採用されている。図 5.13 に製品を示す。さらに、我々は C21 合金と二段時効処理に関する知的財産権を確立し<sup>17)・20)</sup>、海外の大手鉛蓄電池メーカーにライセンスを供与した。



図 5.13 C21 合金を採用した当社フラッグシップモデル FB9000

## 5.5 本章のまとめ

本章では、C21 合金の電気化学的性質と製造プロセスや電池の使用中に起こる現象を模擬した機械的性質を評価した。また C21 合金を自動車用従来型鉛蓄電池の正極格子に適用して実験室における試験で電池の耐久性を評価するとともに、実車試験により実用的な耐久性を評価し、C21 合金の有効性を明らかにした。

(1) 電気化学的性質と製造プロセスや電池の使用中に起こる現象を模擬した機械的性質を評価し、C21 合金は高温環境下で、優れた耐食性と耐グロース性を有することが明らかとなった。

(2) JIS 軽負荷寿命試験において、従来合金と比べ寿命を約 2 倍に向上できることが分かった。

(3) タクシー実車試験（横浜、タイ・バンコク）により、実使用条件でも優れた耐食性と耐グロース性が実証され、高温地域における優位性が明らかとなった。

(4) 欧米で普及している Ag 添加合金より耐久性に勝るとともに、リサイクルにおいても Ag などの不純物元素の蓄積を起こさないため、地球環境保護の観点にも合致している。

(5) C21 合金と二段時効処理に関する知的財産権を確立し、海外大手メーカーにライセンスを供与した。

(6) C21 合金は、当社最高級製品であるフラッグシップモデルに採用され、販売に寄与している。





## 第6章 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の自動車用キャパシタ ハイブリッド型鉛蓄電池への応用

### 6.1 緒 言

近年、地球温暖化対策の一環として自動車は排出ガス抑制や燃費向上が強く求められている。これに伴い、従来SLI（始動、照明、イグニッション）と言われた自動車用鉛蓄電池の使用条件は大きく変わると言われている。例えば、アイドリングストップや制動エネルギー回生機能を備えたマイクロハイブリッド車、更にはこれにパワーアシスト機能を加えたマイルドハイブリッド車やストロングハイブリッド車では、鉛蓄電池の充電状態は常にPSOC（Partial State of Charge：部分充電状態）と呼ばれる充電不足状態に保たれ、しかも大電流のパルス充放電が行われるなど、従来にない過酷な使用条件が要求される<sup>1),9),60),61)</sup>。他方、産業用鉛蓄電池でも地球温暖化対策として注目される風力や太陽光発電の普及には蓄電池を利用した効率的電力利用が必要とされている。産業用鉛蓄電池においても、負荷平準化や再生可能エネルギーの蓄電ではPSOCによる運用が不可欠であるため、自動車用鉛蓄電池と類似の要求性能が予想される。しかし、鉛蓄電池はPSOCで運用すると、サルフェーションと呼ばれる硫酸鉛の再結晶成長が避けられないため、本質的な課題を抱えている一方、充放電における入出力特性の向上も必要とされる。これらの性能改善策として電気二重層キャパシタを並列接続したバッテリーキャパシタモジュールが提案されている<sup>62)-64)</sup>。電気二重層キャパシタは、正極と負極の作用物質として 1000 m<sup>2</sup>/g以上の巨大な表面積を有する活性炭を用い、活性炭と電解液の界面に生じる電気二重層容量を利用したキャパシタである。従来のキャパシタと比較して容量が著しく大きいことからスーパーキャパシタやウルトラキャパシタと呼ばれている<sup>65),66)</sup>。しかし、電気二重層キャパシタはコストが高い、体積エネルギー密度が低い、電池とのハイブリッド化には制御回路が必要で更にコストと体積で不利になるなど、バッテリーキャパシタモジュールの実用化には課題が多い。

このようなバッテリーキャパシタモジュールの欠点を解消する目的で、バッテリーにキャパシタ機能を付与するという発明が、古河電池と豪CSIRO（Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization：豪科学技術研究機構）から別々に出願され、何れも特許登録された<sup>67),68)</sup>。特にCSIROの発明の構成はキャパシタ機能を

引き出す上で優れており、古河電池とCSIROは2005年から共同で実用化を進めた。このキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は、鉛蓄電池と非対称キャパシタを同一セル内に組み込んだハイブリッドバッテリーである。キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の構成を図6.1に示す。正極は二酸化鉛、負極は海綿状鉛と活性炭からなり、正極は共有で、負極は鉛負極とキャパシタ電極が同一セル内で並列に接続した格好となる。その結果、キャパシタ電極は鉛負極の負荷の一部を負担することとなる。また、同一セル内に鉛蓄電池と非対称キャパシタを組み込んだ構成であるため、特別な電子制御回路などは必要としない。以上の構成により、従来の鉛蓄電池と比較して負極の性能は大幅に改善され、長寿命化が期待される。これに伴い、正極の長寿命化が重要となり、特に正極格子の耐久性の向上が求められる。

本章では正極格子にC21合金を適用した12Vのプロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池を作製し、実験室における評価試験と、ハイブリッド車による実車試験を行い、その優れた性能を明らかにした<sup>69)-76)</sup>。

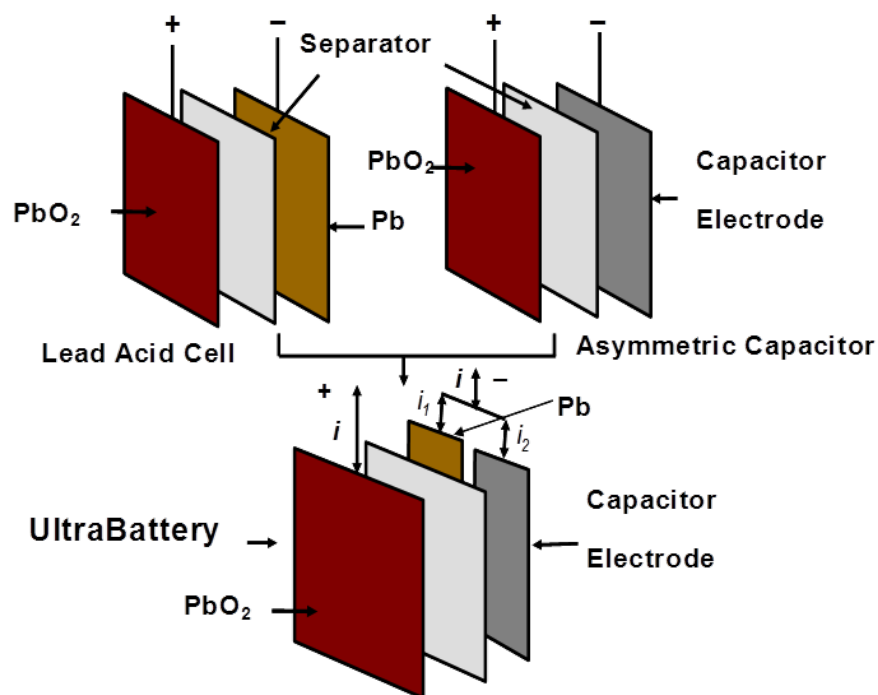


図 6.1 キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の構成

## 6.2 制御弁式キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池

CSIRO のサブコントラクターとして ALABC (Advanced Lead Acid Battery Consortium : 先進鉛蓄電池組合) のプロジェクトに参加し、144 V ホンダ・インサイト HEV の実車評価用の FTZ12-HEV プロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池を製造した。この電池の正極格子には C21 合金を用いた。キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の外観を図 6.2 に示す。この電池は定格容量 8.5 Ah (5 時間率容量) の二輪サイズの制御弁式鉛蓄電池 (VRLA) である。



図 6.2 プロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の外観

### 6.2.1 プロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の初期性能

#### 6.2.1.1 容量試験

製造したキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池を表 6.1 に示すような電流と放電終止電圧 (Cut-off voltage) で放電試験を行った。放電電流と放電時間の関係は図 6.3 のように直線関係が得られ、放電電流と放電時間の関係は Peukent 式に当てはまり、(6.1)式のようになった。

$$y=11.491x^{-1.2869} \quad (6.1)$$

この式から計算された電池の 1 時間率容量は 6.67 Ah であった。

表 6.1 放電時の電流値と放電終止電圧

Discharge current / CA	Cut-off voltage / V
0.1	10.5
0.2	10.5
0.33	9.9
1	9.6
5	9.0
10	9.0
15	9.0

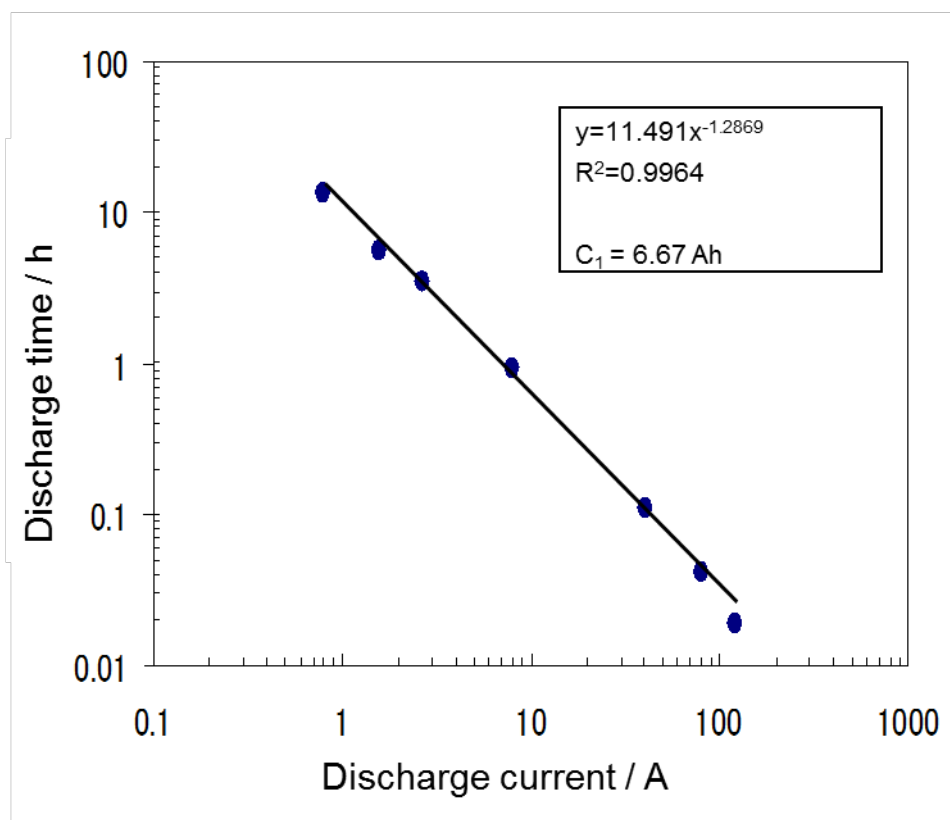


図 6.3 放電電流と放電時間の関係

### 6.2.1.2 入力及び出力特性

入力及び出力特性試験として、HPPC 試験 (Hybrid Pulse Power Characterization Test) を行った。この試験はアメリカエネルギー省とビック 3 の共同研究パートナーシップにより、次世代自動車用電池(燃料電池、Li-ion 電池、Ni-MH 電池など)の性能を評価するために制定された FreedomCAR Battery Test Manual に定められている。試験は、図 6.4 のように完全放電後に満充電を行ない、SOC (State of Charge) を 10 % 下げ、1 時間休止後に各 DOD (Depth of Discharge) において判定の充放電を行うことから構成されている。

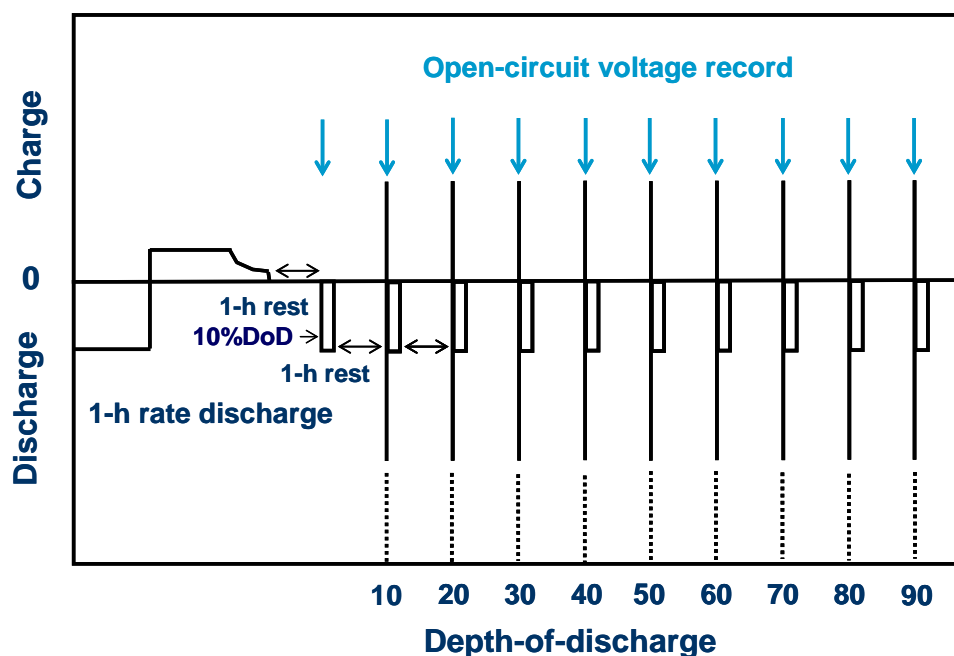


図 6.4 HPPC 試験プロファイル

入力・出力特性試験の結果を図 6.5 と表 6.2 に示す。各 SOC における入出力時の直流抵抗を見ると、出力時はキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の深い DOD における直流抵抗 (DC Resistance) が若干低くなっている点以外は大きな差は見られないが、入力時ではキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の直流抵抗が全体に減少している。特に DOD が 10~40 % の浅い領域では大きく減少している。このことから、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は従来の鉛蓄電池と比べ、入力特性が大きく改善されており、PSOC 用途に適した特性を有することが分かった。

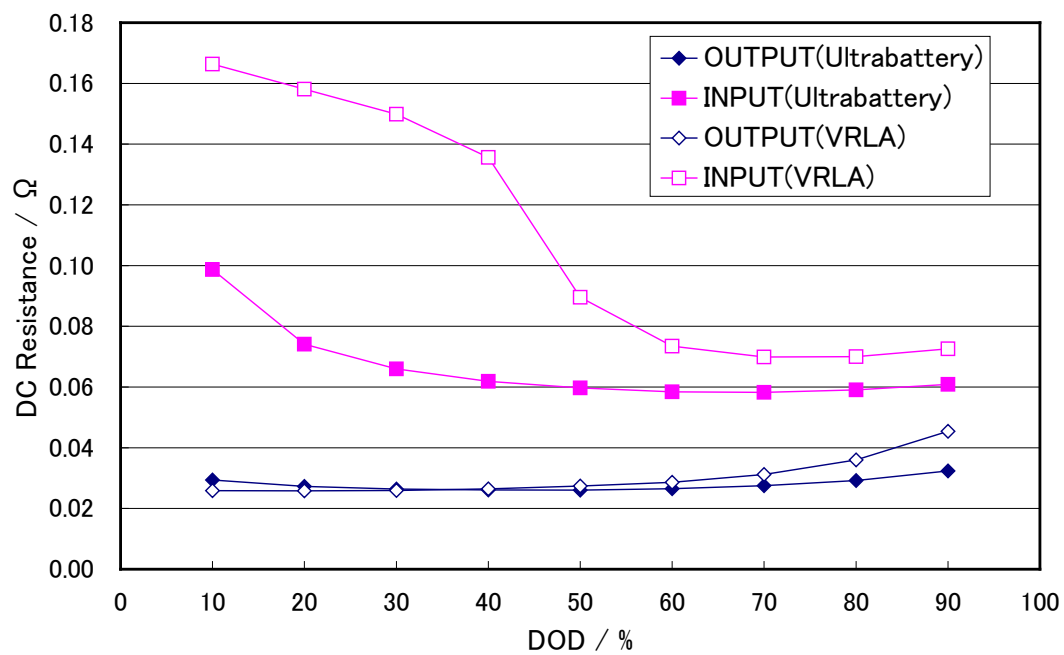


図 6.5 入力及び出力特性

表 6.2 入力及び出力特性

Unit : Ω

DOD / %	OUTPUT FTZ12-HEV	INPUT FTZ12-HEV	OUTPUT FTZ12S	INPUT FTZ12S
10	0.029	0.099	0.026	0.166
20	0.027	0.074	0.026	0.158
30	0.026	0.066	0.026	0.150
40	0.026	0.062	0.026	0.136
50	0.026	0.060	0.027	0.090
60	0.027	0.058	0.029	0.073
70	0.028	0.058	0.031	0.070
80	0.029	0.059	0.036	0.070
90	0.032	0.061	0.045	0.073

## 6.2.2 サイクル寿命特性について

### 6.2.2.1 42 V プロファイル

42 V プロファイル<sup>77)</sup>を図 6.6 に示す。この試験は、車両の電源を 42 V（電池電圧は 36 V）としたマイルドハイブリッド車の機能を模擬した試験であり、下記のような充放電の構成からなる。

- 1) アイドリングストップ相当の 1.4 CA×60 秒の放電
- 2) エンジン始動相当の 12 CA×0.5 秒の放電
- 3) 加速アシストの 6 CA×0.5 秒の放電
- 4) オルタネータからの 1.4 CA×70 秒の充電
- 5) 5 秒の休止
- 6) 回生ブレーキによる 3.2 CA×5 秒の充電

このプロファイルの 1 サイクルは約 140 秒である。試験開始は満充電状態で、セルもしくはバッテリーの最低電圧が 1 セル当たり 1.2 V に達した時点をも寿命とした。また、試験は雰囲気温度を 313 K として行った。

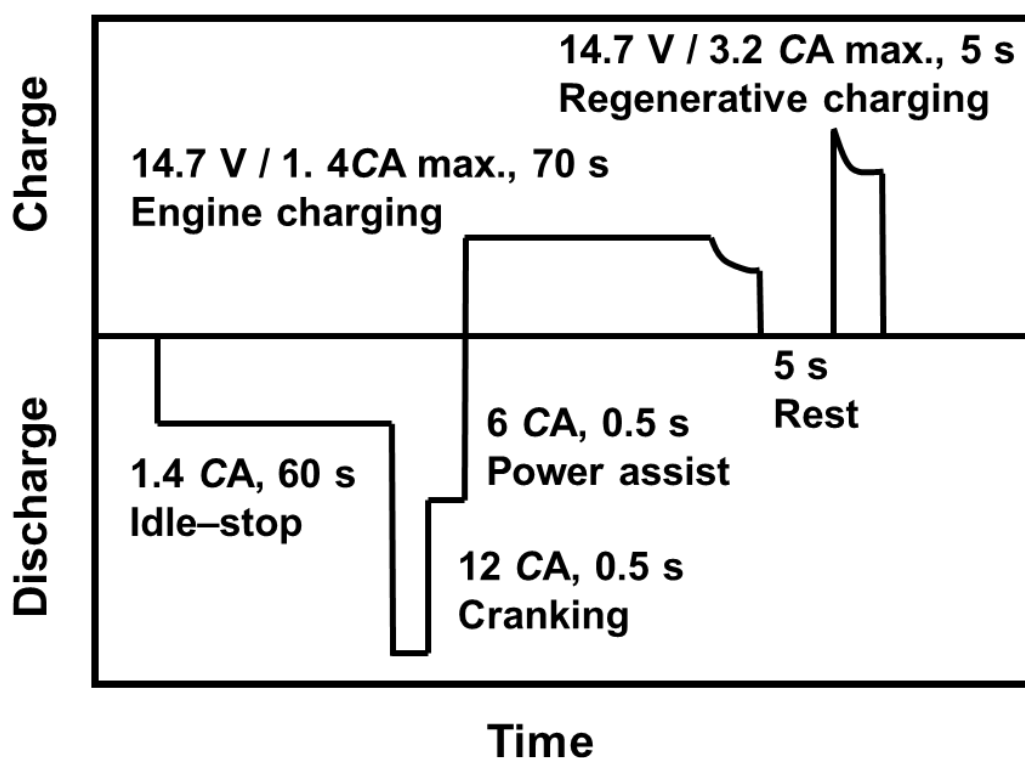


図 6.6 マイルドハイブリッド車の機能を模擬した 42 V プロファイル



42 V プロファイルによる試験結果を図 6.7 に示す。従来の VRLA は負極のサルフェーションにより、13,000 サイクルで寿命になったが、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の寿命は 160,000 サイクルであった。このことから、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は、負極のサルフェーション抑制に加え、正極格子に C21 合金を用いたことにより、マイルドハイブリッド車の機能を模擬した条件で、従来の VRLA より寿命が 10 倍以上と著しく改善されたことが分かる。

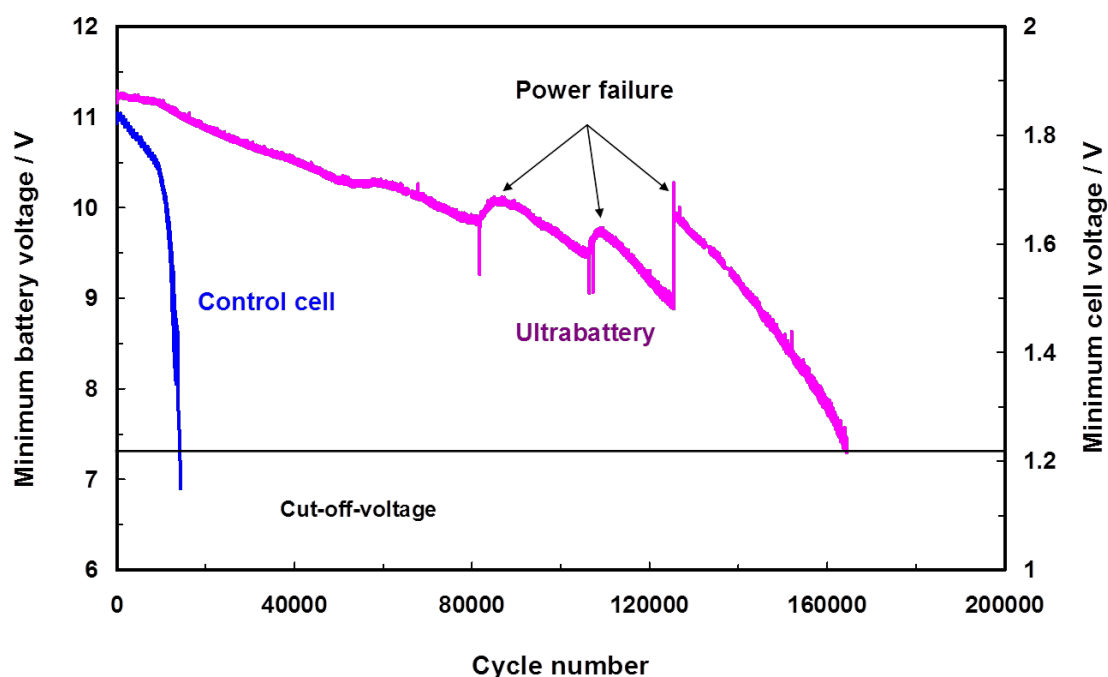


図 6.7 VRLA とキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池のサイクル性能

#### 6.2.2.2 EUCAR (European Council for Automotive R&D) パワーアシストプロファイル

制動エネルギー回生と始動アシスト機能を有するマイルドハイブリッド車の、市街地走行条件を模擬した EUCAR パワーアシストプロファイル<sup>78)</sup>による寿命試験を行った。試験条件を図 6.8 に示す。

このプロファイルは、以下の構成からなる。

- 1) 始動アシストを模擬したによる  $5\text{ C}_{20}\text{A} \times 18\text{ 秒}$  の放電
- 2) 19 秒の休止期間

3) 回生ブレーキによる充電を模擬した  $4.5 C_2A \times 4$  秒、 $2.5 C_2A \times 8$  秒、 $1 C_2A \times 54$  秒の 3 段階の充電

試験前に、2 V セル又は 12 V バッテリーは、2 時間率電流で SOC 60 % に放電され、その後上記のプロファイルで試験を行なった。また、試験温度は 313 K とした。試験は、放電終止電圧がセル当たり 1.75 V に達するまで行った。なお、充電の最高電圧はセル当たり 2.45 V とした。

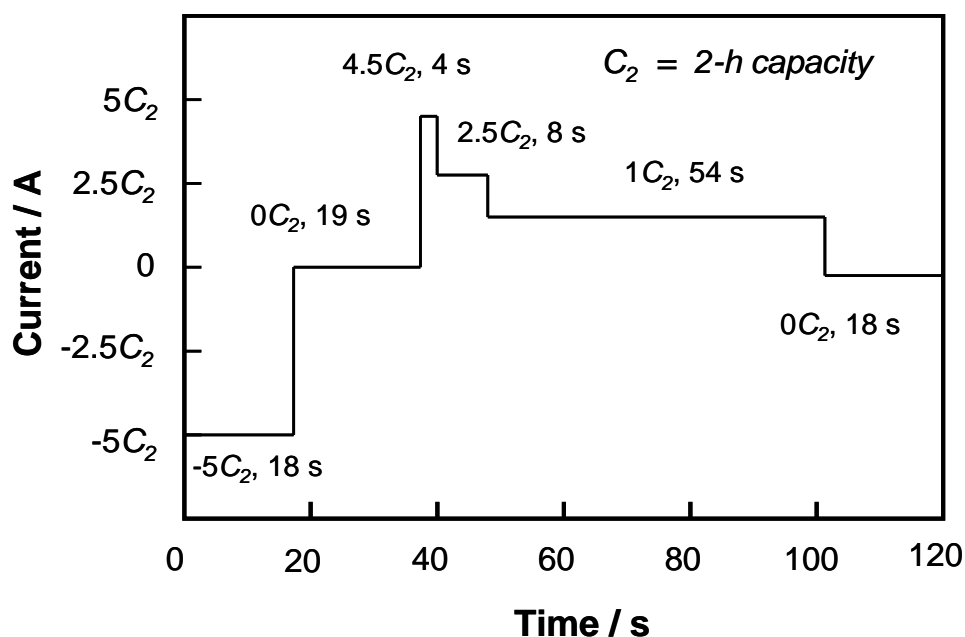


図 6.8 EUCAR パワーアシストプロファイル

2 V の VRLA セル、12 V の VRLA およびキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池を用いた試験結果を図 6.9 に示す。2 V の VRLA セルの電圧は、サイクル数とともに徐々に減少し、32,500 サイクル後にセル当たり 1.75 V の放電終止電圧に達し寿命となった。12 V の VRLA は 73,100 サイクルで寿命となった。一方、12 V のキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は 220,000 サイクルおよび 370,000 サイクルで寿命となり、VRLA の 3 倍から 5 倍長寿命であった。また、ここでは Ni-MH セルでも同じ試験を行った。Ni-MH セルは 176,000 サイクル経過後に 0.95 V のカットオフ電圧に達した。以上の結果より、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池のサイクル性能が 2 V の VRLA セルおよび 12 V の VRLA 電池の性能より優れ、さらに Ni-MH セルより長寿命であ

ることが判明した。これは、負極の長寿命化に加え、正極格子に C21 合金を用いたことによる。

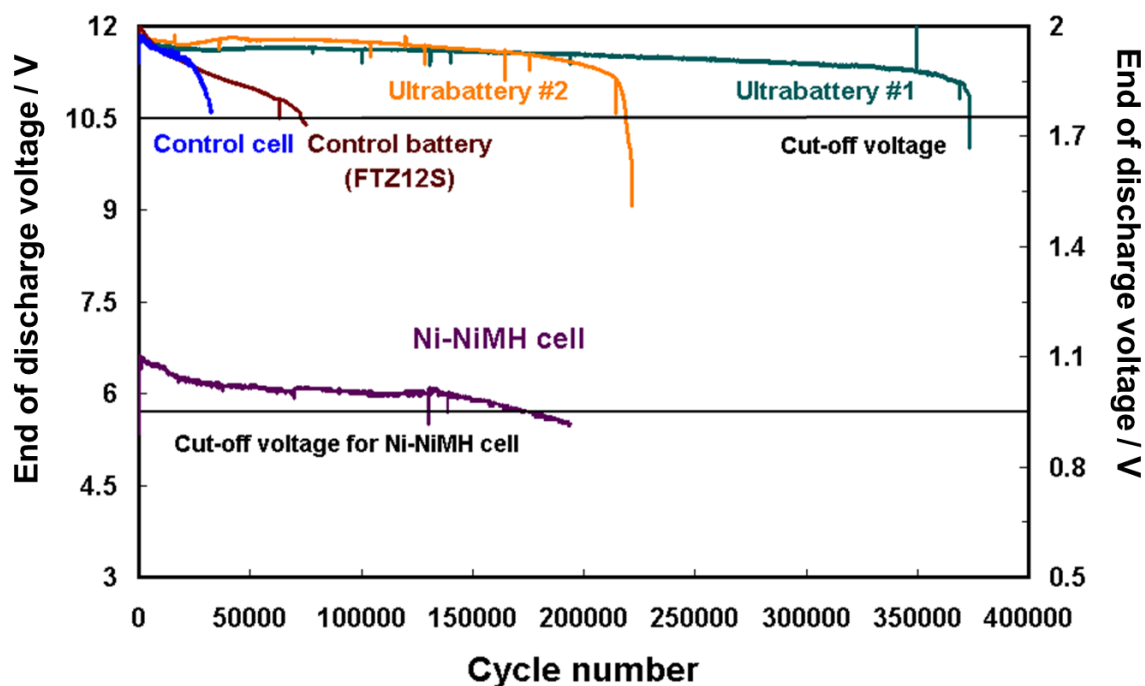


図 6.9 EUCAR プロファイルにおけるサイクル特性

### 6.2.2.3 RHOLAB (A Reliable, Highly Optimized, Lead-Acid Battery for Affordable HEVs - A Foresight Vehicle Project) プロファイル

ミディアムハイブリッド車（ホンダ・インサイト）の高速走行と丘陵登坂走行条件の組み合わせを模擬した RHOLAB プロファイルによる寿命試験を行った。このプロファイルは英国フォアサイトビークルプロジェクトによって開発されたもので、容量が約 8 Ah のセルに対して、最大 7 C の充電と、15 C の放電が行われ、放電による DOD は 1 サイクルの当たり 45 % に達する過酷な試験である。図 6.10 に RHOLAB プロファイルの充放電電流と容量の変化を示す。

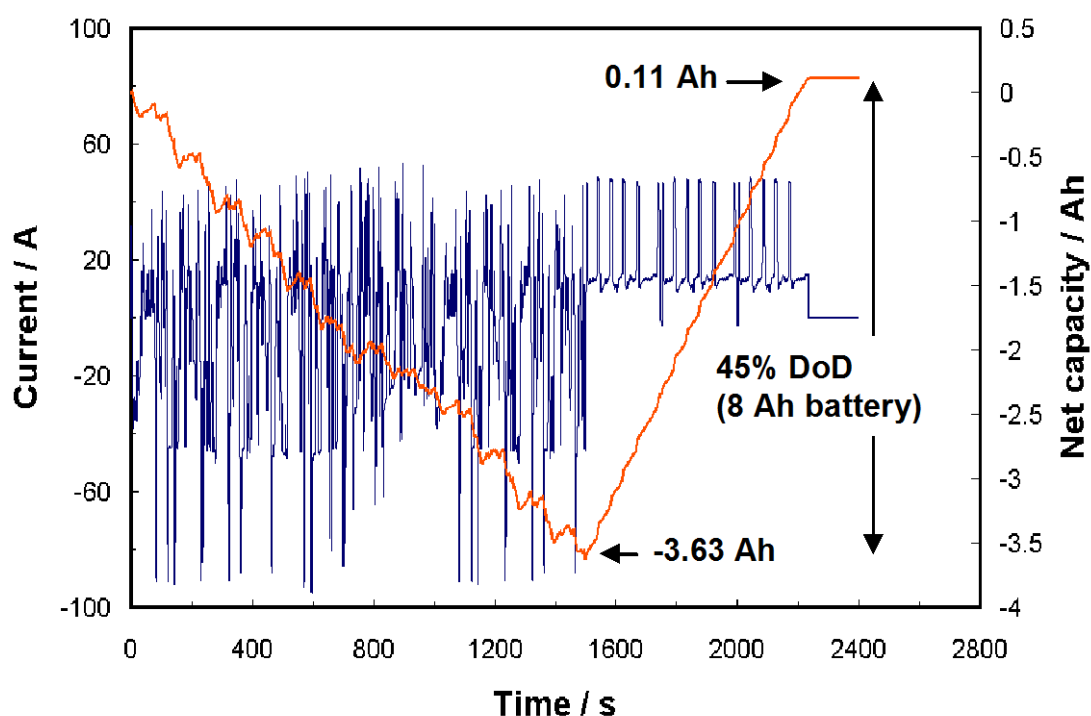


図 6.10 RHOLAB 試験プロファイル

RHOLAB 試験の手順は、まずセル若しくはバッテリーを 5 時間率電流で SOC が 80 %になるまで放電し、その後、RHOLAB プロファイルによる充放電を行い、セル若しくはバッテリーが 0 V に達するまで繰り返される。試験結果を図 6.11 に示す。2 V の VRLA セルや 12 V の VRLA 電池が 150～180 サイクルで寿命になる一方で、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の 2 V セルと 12 V キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は、750～1,100 サイクルを達成した。この試験による VRLA 電池の寿命モードは負極のサルフェーションであり、正極は健全であった。一方、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は、負極のサルフェーションと正極活物質の軟化と格子腐食が起こっていた。VRLA は早い段階で負極がサルフェーションを起こして寿命となったが、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の場合は、正極格子に C21 合金を用いることにより、正極と負極の両方がバランス良く劣化して寿命となった。以上のように、最も過酷と思われる RHOLAB 試験において、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は従来の鉛蓄電池に対し 4 倍以上の寿命を有することが示された。

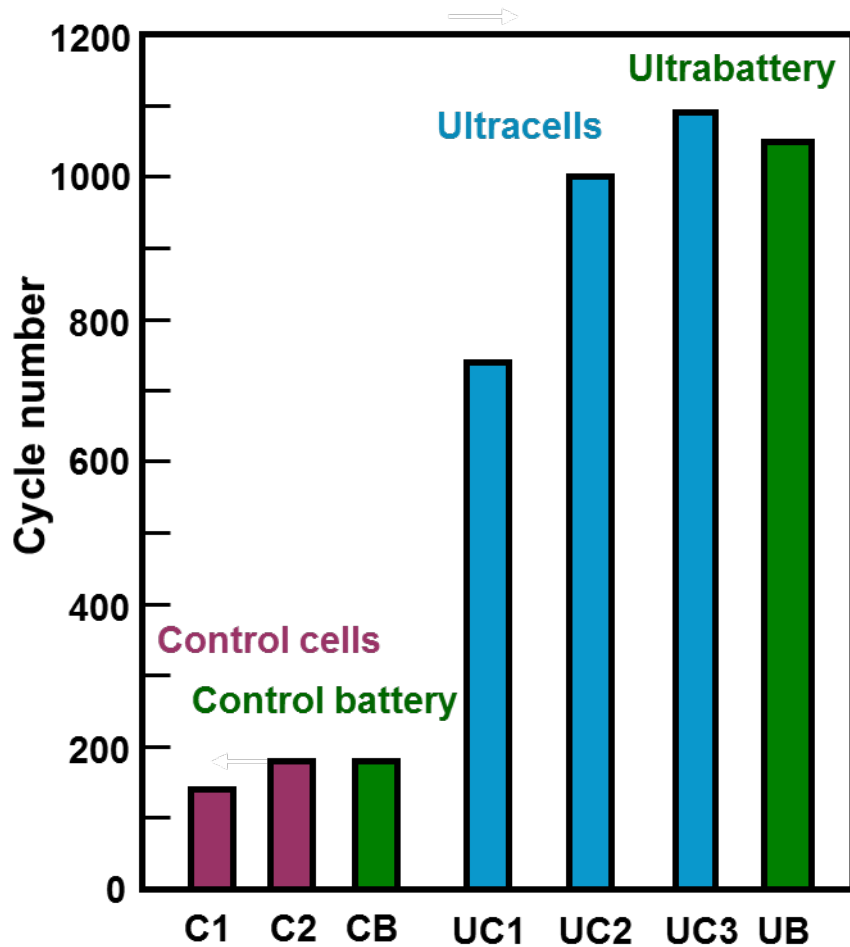


図 6.11 RHOLAB プロファイルによるサイクル寿命

#### 6.2.2.4 144 V モジュールによるベンチ寿命試験

プロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池を 12 個直列に接続し、144 V モジュールとして、発進、加速時のモーターアシストと制動エネルギー回生、並びにアイドリングストップなどのハイブリッド機能を模擬した PSOC 寿命試験を行った。144 V モジュールの総電圧の推移を図 6.12 に示す。キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池モジュールは目標の 200,000 サイクルに対し、均等充電を一切行わずに目標の 7 倍以上の 1,400,000 サイクルを達成し、なお試験を継続中である。このキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池モジュールのキャパシティーターンオーバー（容量回転率）は 5,000 回を越えており、鉛蓄電池における均等充電を行わない PSOC 寿命試験としては驚異的な値である。従来は負極のサルフェーションと正極格子の腐食により、これ

だけのキャパシティーターンオーバーに達することはないが、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の場合は負極の長寿命化に加え、正極格子に C21 合金を用いた効果により、これだけの長寿命化がなされたと考えられる。

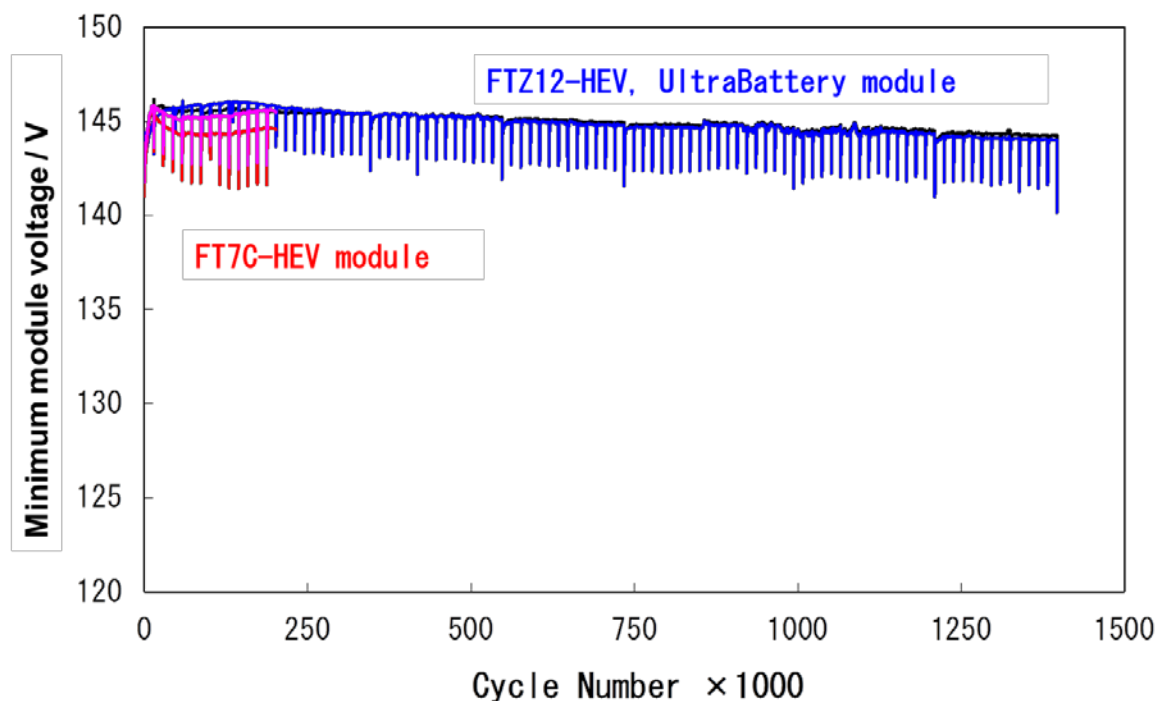


図 6.12 144 V モジュール試験プロファイルにおける総電圧の推移

ところで、高電圧のバッテリーモジュールでは電池電圧のばらつきが寿命の原因になる。一般に鉛蓄電池は、充電時の内部抵抗が放電時の数倍あり、充電受入性が低い  
ため充電不足に陥りやすく、その結果、電池電圧のばらつきが生じる。また、バッテリーモジュールの充放電の制御は総電圧を監視して行なわれるため、充電が不十分で放電電圧の低い電池は放電深度が深くなり、急速に劣化することになる。図 6.13 に充放電中の各電池電圧の挙動を示す。ハイブリッド軽自動車用に開発、商品化した FT7C-HEV<sup>9)</sup>を用いたモジュール中の各電池電圧はサイクルの経過とともにばらつきが急に拡大する。一方、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池モジュールの各電池電圧は安定しており、1,400,000 サイクル経過後もばらつきは少ない。これはキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の電気二重層キャパシタ機能により、短時間のパルス充電の受入性が向上し、必要な充電がなされるため、電池間の電圧ばらつきの拡大が抑制されたものと考えられる。

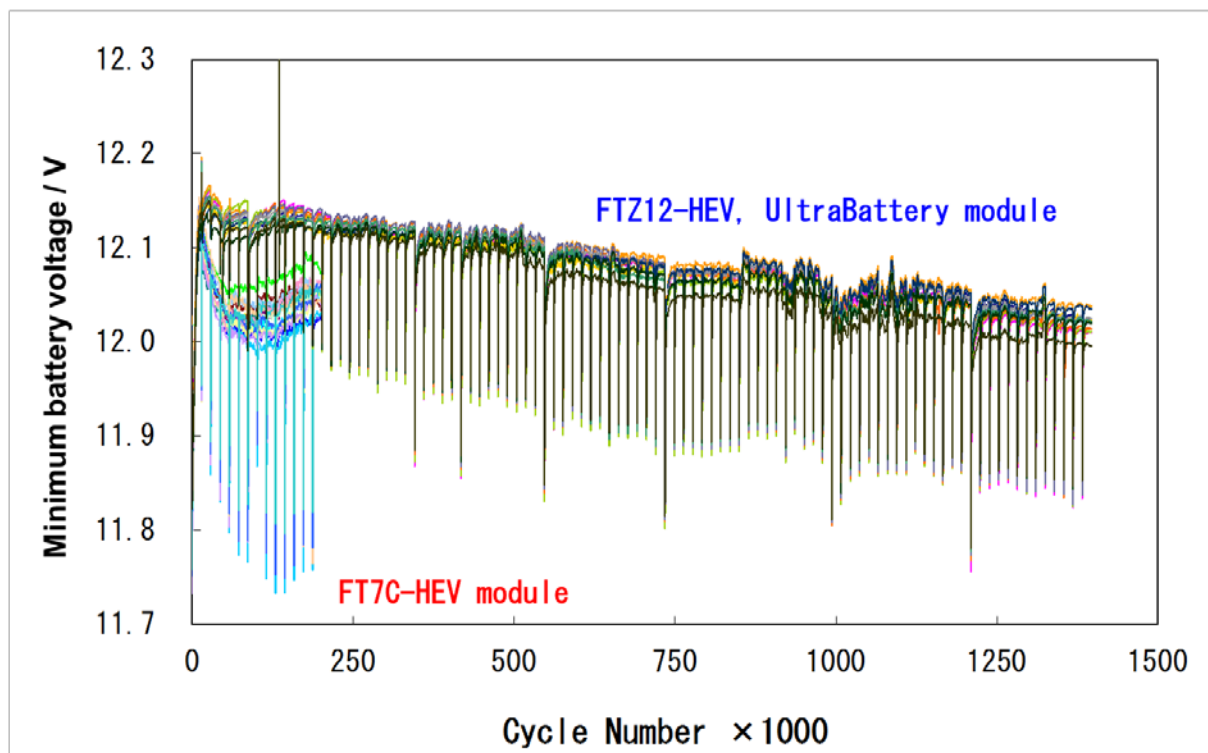


図 6.13 144V モジュール試験プロファイルにおける充放電中の各電池電圧の挙動

### 6.2.3 ホンダ・インサイト HEV によるキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池パックのフィールド実車試験

プロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池を用いてホンダ・インサイト HEV によるフィールド実車試験を行った。ホンダ・インサイト HEV に搭載された既存の Ni-MH 電池パックを取り外し、直列に接続した 12 個のキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池パックと交換した（図 6.14）。図 6.15 に、実車試験中のホンダ・インサイト HEV の GPS による速度変化を示す。実車走行の速度には下記のような速度パターンを含んでいる。

- 1) 128 km/h まで加速
- 2) 約 90 km/h まで素早い減速の後に 110 km/h までの素早い加速
- 3) 約 3.8 分間 110 km/h で維持
- 4) 43 km/h まで減速

この 1)～4)までのパターンの運転時間の合計は約 7.5 分である。

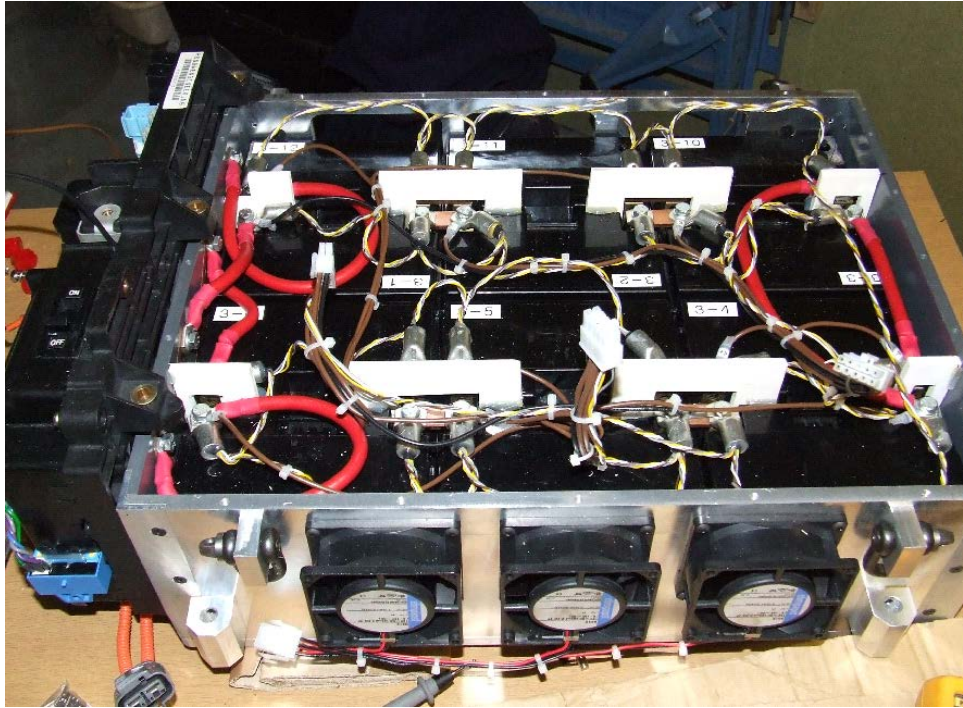


図 6.14 ホンダ・インサイト HEV 用キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池モジュール

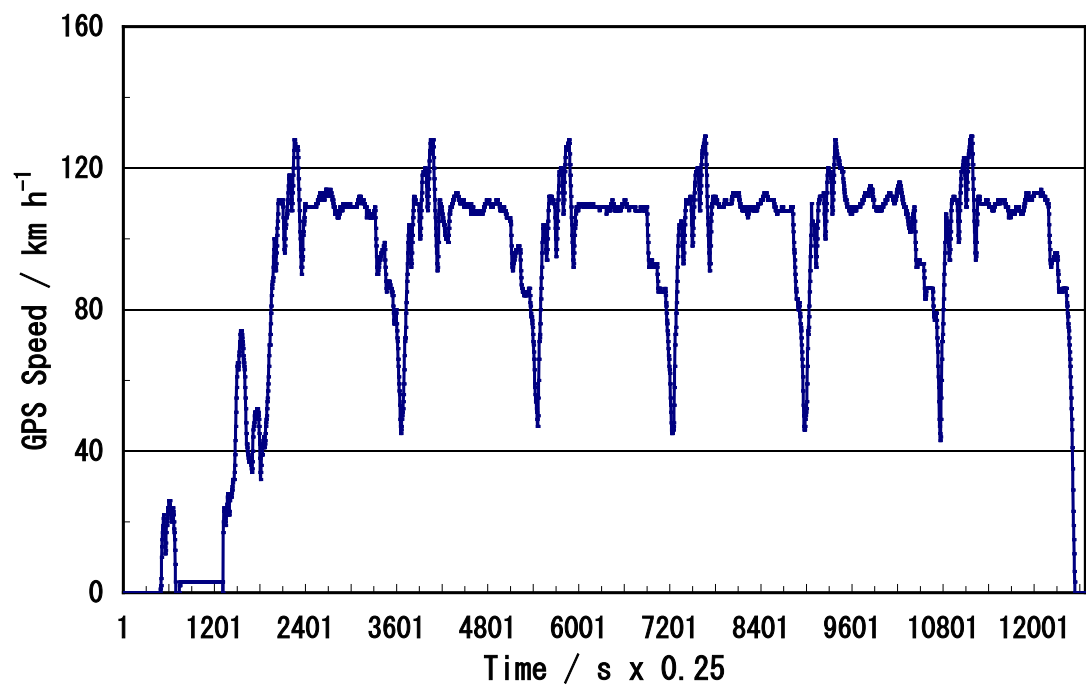


図 6.15 ホンダ・インサイト HEV の速度変化



図 6.16 に、図 6.15 による走行中のキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池パックの電圧と電流の変化を示す。自動車の加速に対応する放電電流は 47 A であり、回生充電に対応する充電電流が 36 A であることが分かる。また、それに対応するパック電圧はそれぞれ 139 V と 210 V であった。

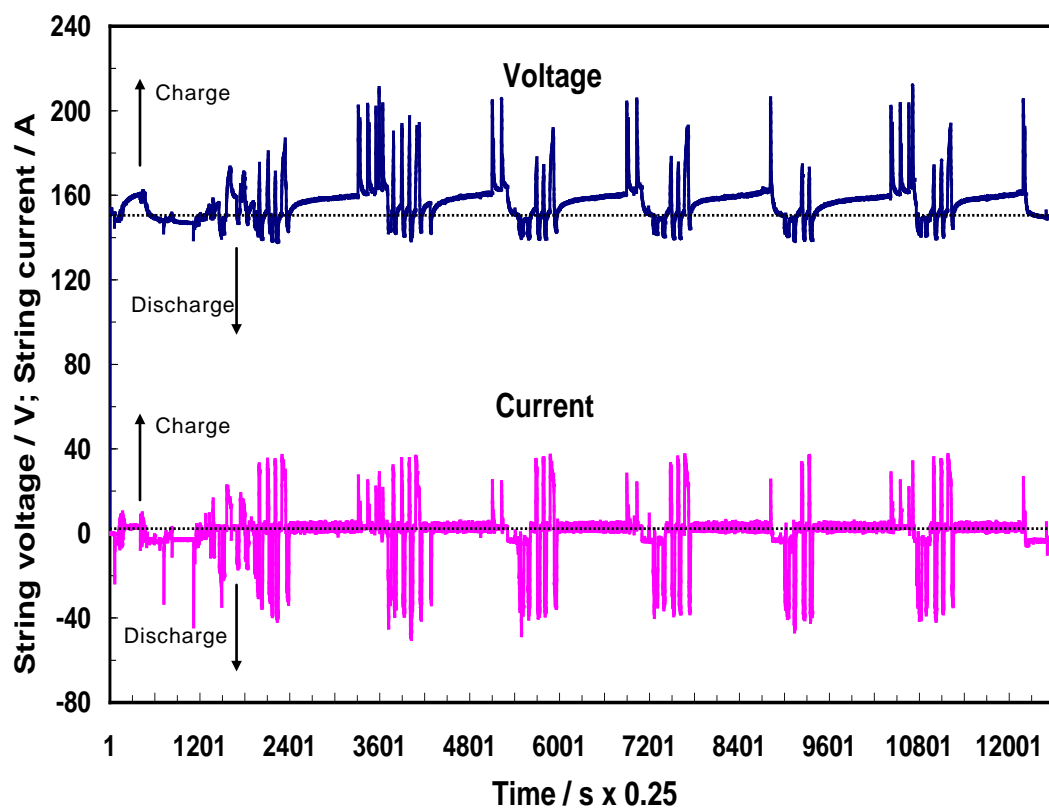


図 6.16 走行中のキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池パックの電圧と電流の変化

次に、テスト走行中の各電池電圧の挙動を図 6.17 に示す。この結果より、運転中も個々の電池電圧のバラツキが小さく抑えられていることが分かる。

更に、テスト走行中の個々の電池の SOC の変化を図 6.18 に示す。個々の電池の SOC は、実車走行の間にわずかに増加していた。これは、電池が回生充電による電流を有効に受け入れたことを示している。

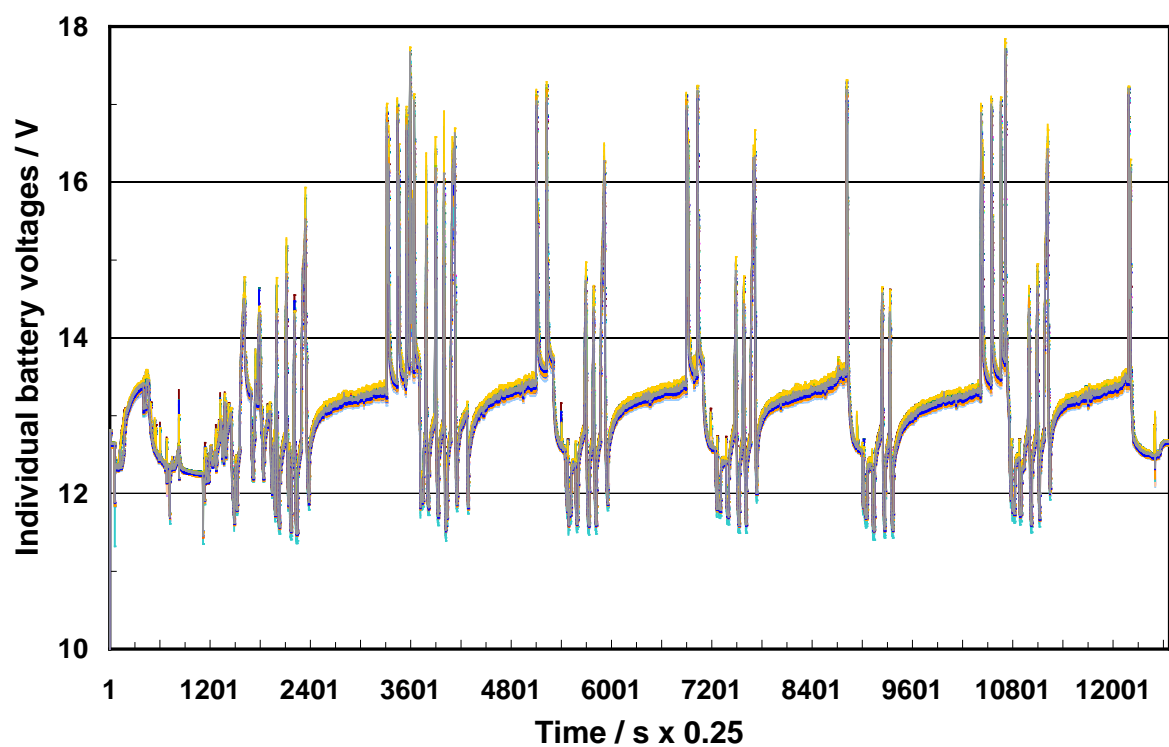


図 6.17 走行中のキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池パックの各電池電圧の挙動

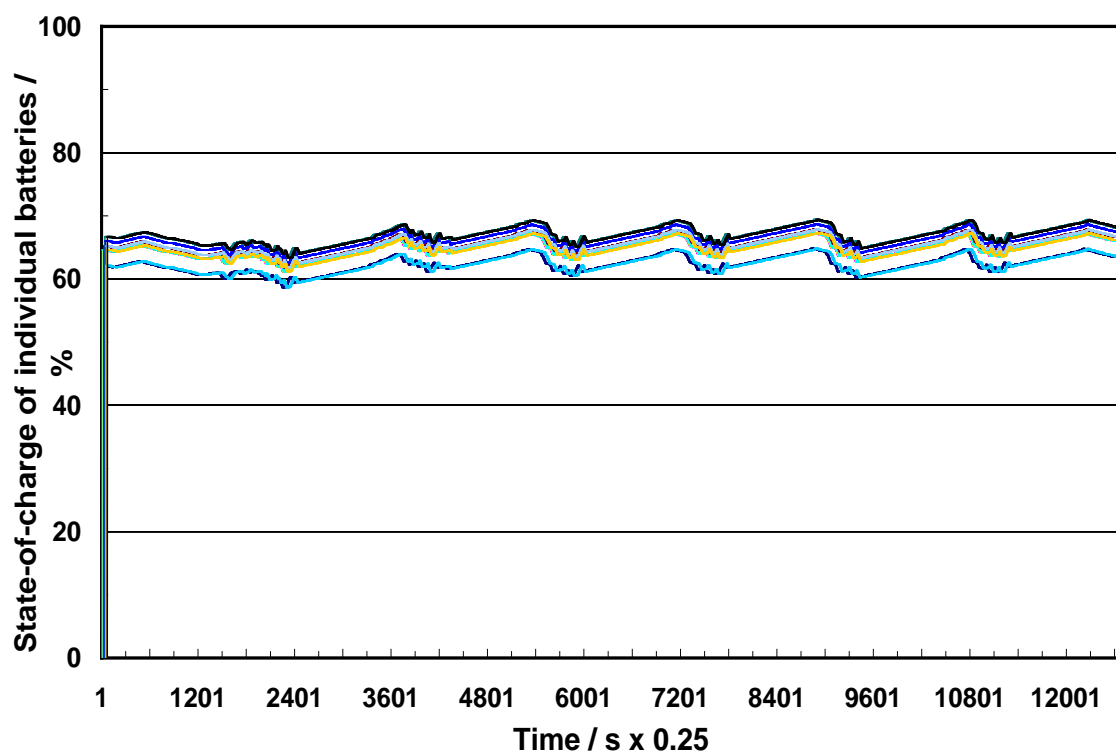


図 6.18 走行中のキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池パックの各電池のSOCの変化

ホンダ・インサイトHEVのNi-MH電池パックとキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池パックの燃費とCO<sub>2</sub>排出量を比較した。Ni-MH電池パックと比べ、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池パックは燃費がわずかに低く（UB：4.16 L、Ni-MH：4.05 L/100 km）、CO<sub>2</sub>排出量は若干多かったが（UB：98.8 g、Ni-MH：96 g/km）、Ni-MHパックと同等の性能を示した。キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池パック搭載のホンダ・インサイトHEVのテスト走行は、2008年1月に目標の100,000マイル(約160,000 km)を一回も均等充電をすることなく達成した（図 6.19）。驚くべきことに、100,000 マイルの走行を達成したキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池パックの状態は健全に維持されていた。今回の実車試験の結果から、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池とNi-MH電池を使用したHEVには性能の違いがないことが実証された。これは、先に述べたさまざまなサイクル寿命試験の結果と一致しており、負極の長寿命化に加え、正極格子にC21 合金を用いて正極の長寿命化を図ったことによる。これらのことから、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は高電圧のHEVに適用可能であることが実証された。



図 6.19 フィールド実車試験にて 100,000 マイル（約 160,000 km）の走行を達成したプロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池搭載ホンダ・インサイト HEV

### 6.3 液式キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池

マイクロハイブリッド車はアイドリングストップ機能に加え、回生充電を強化しており、搭載される鉛蓄電池はPSOCで使用される。アイドリングストップ車用液式鉛蓄電池<sup>12)</sup>をベースにD23 サイズ 液式キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池を製造した。正極格子にはC21 合金を用いた。外観を図 6.20 に示す。



図 6.20 D23 サイズ 液式キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の外観

#### 6.3.1 初期性能

液式キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は 5 時間率容量が 48 Ah、コールドクランキング電流が 450 A を示し、液式アイドリングストップ車用鉛蓄電池と同等の性能を示した。

## 6.3.2 寿命試験

### 6.3.2.1 EUCAR プロファイル

制御弁式プロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池同様、液式キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池についても EUCAR パワーアシストプロファイルによる寿命試験を 2 V セルで行った。なお、この試験は SOC 60% から開始され、試験中に満充電にすることはなかった。

従来の鉛蓄電池 (Conventional SLI Battery)、アイドリングストップ車用鉛蓄電池 (ISS Battery) 及びキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池 (Flooded-UltraBattery) の試験結果を図 6.21 に示す。従来の鉛蓄電池は 4,000 サイクルと早期に、寿命性能を向上したアイドリングストップ車用鉛蓄電池でも 10,000 サイクルで成層化により寿命となった。一方、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の寿命は 40,000 サイクル以上であり、寿命原因は正極活物質の軟化だったが、正極格子の腐食はわずかであった。このように、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は、負極の長寿命化と正極格子に C21 合金を用いたことにより、従来の鉛蓄電池の 10 倍以上、アイドリングストップ車用鉛蓄電池の 4 倍以上の寿命を示した。

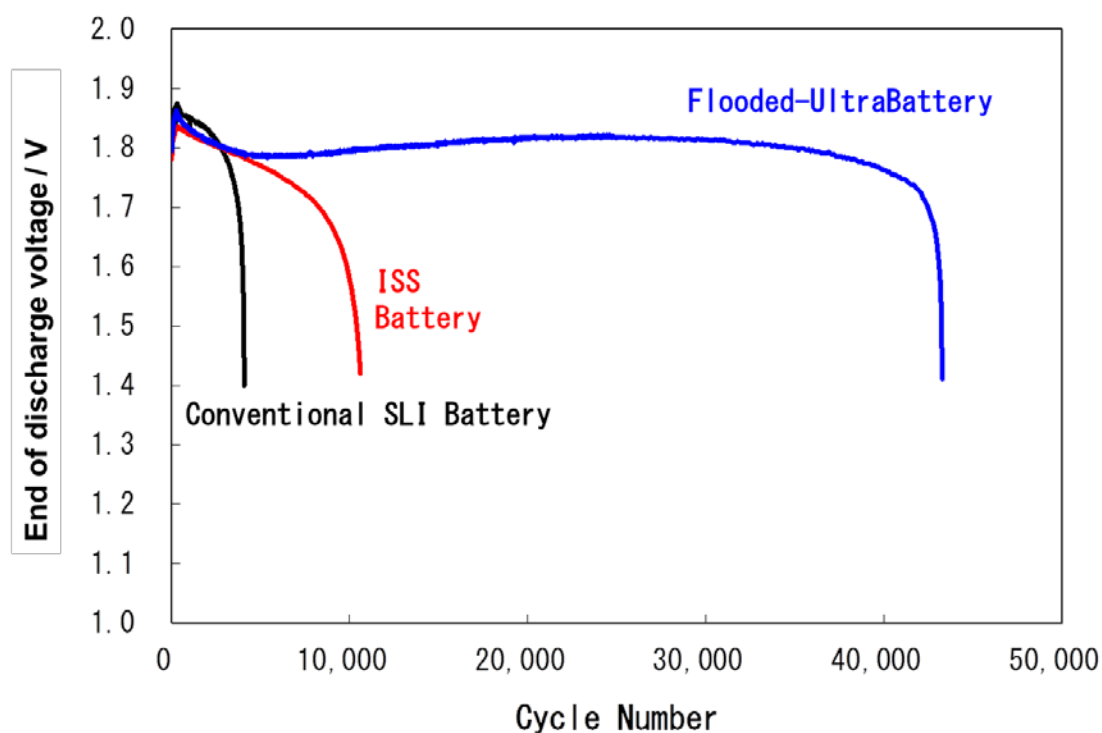


図 6.21 EUCAR プロファイルによるサイクル寿命特性

### 6.3.2.2 PSOC 簡易パターンプロファイル

充電受入性を評価するため、

1) 0.5 C 放電, 1 分

2) 0.5 C 充電, 1 分 / 充電上限電圧 2.3 V

からなる充放電を 1 サイクルとした寿命試験を行った。試験開始 SOC は 100 %で、試験中の雰囲気温度は 298 K とした。この試験は充電容量と放電容量が同じであり、電池が完全に充電されることがないため、鉛蓄電池にとっては過酷な試験である。試験結果を図 6.22 に示す。キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池 (Flooded-UltraBattery) は従来の鉛蓄電池 (Conventional SLI Battery) の約 3 倍、アイドリングストップ車用鉛蓄電池 (ISS Battery) の約 1.5 倍の寿命回数を達成し、この試験においても負極の長寿命化と正極格子に C21 合金を用いた効果が示された。

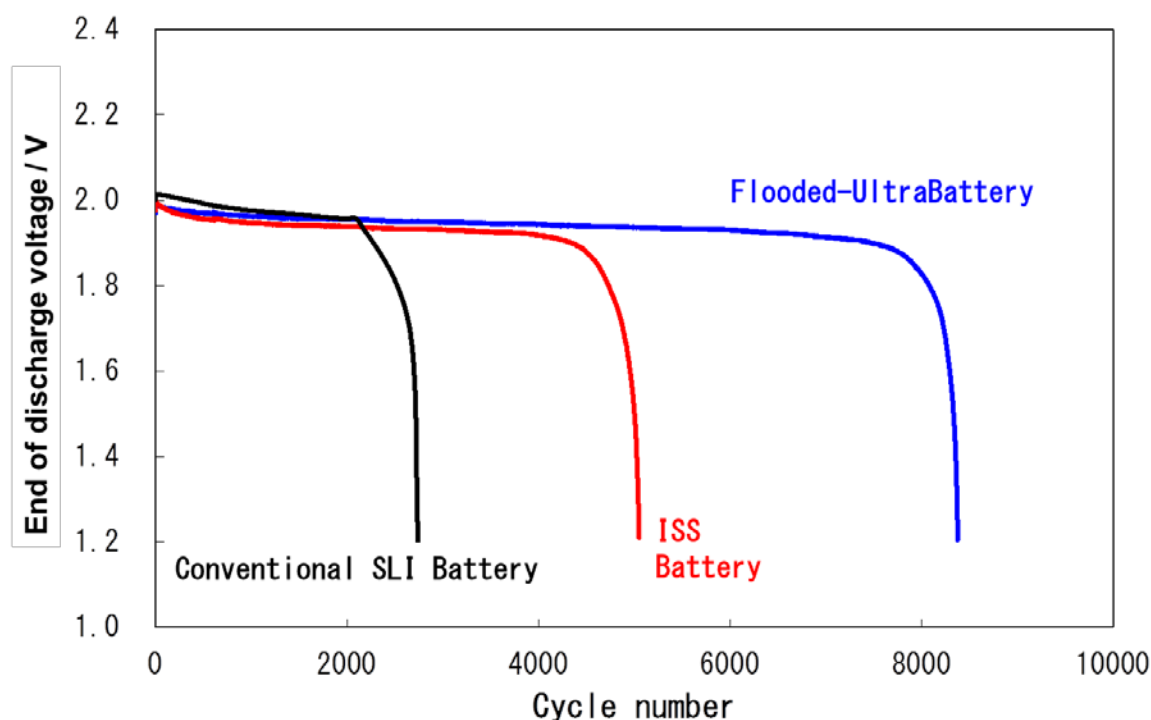


図 6.22 PSOC 簡易パターンプロファイルにおけるサイクル特性

以上のように、液式キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は従来の鉛蓄電池やアイドリングストップ車用鉛蓄電池と比較して格段に優れた寿命性能を有することが明らかとなった。そのため、我々は 2013 年 4 月からアイドリングストップ車向けの補修市

場で液式キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池（UltraBattery）の販売を開始した（図 6.23）。更に、国内大手自動車メーカーにも採用され、2013 年 11 月からアイドリングストップ車への搭載が開始された。これらの液式キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池（UltraBattery）は、自動車メーカーの厳しい寿命要求に応えるため、正極格子に C21 合金を採用している。



図 6.23 古河電池の戦略商品、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池（UltraBattery）

## 6.4 本章のまとめ

本章では正極格子に C21 合金を用いたプロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池を作製し、実験室における評価試験と、ハイブリッド車による実車試験を行い、その驚異的な寿命性能には C21 合金を正極格子に用いたことが大きく寄与していることを明らかにした。

(1) プロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は、初期性能試験から VRLA と同等若しくはそれ以上の性能を示す。特に入力及び出力特性では、PSOC 用途に適した特性を有することが分かった。

(2) プロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は PSOC 条件のサイクル寿



命特性を向上させる。特にミディアムハイブリッド車を模擬した EUCAR パワーアシストプロファイルや RHOLAB プロファイルにおけるサイクル寿命性能は、従来の VRLA と比較し 4 倍以上の寿命延長効果を示した。

(3) 144 V モジュール試験において、プロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池はモジュール目標の 7 倍以上の 140 万サイクルを達成し、また、従来の VRLA と比較してサイクル試験中の各電池の電圧ばらつきを小さく抑えられることが分かった。

(4) ホンダ・インサイト HEV のフィールド実車試験で、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は、回生ブレーキからの充電受入性が非常に優れていた。

(5) ホンダ・インサイト実車走行において、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は Ni-MH 電池と同等の性能を示した。また、目標の 10 万マイル（約 16 万 km）の走行を均等充電することなく達成した。

(6) アイドリングストップ車用液式鉛蓄電池をベースに D23 サイズ液式キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池を製造した。この電池は PSOC 条件下の寿命試験において、従来液式鉛蓄電池やアイドリングストップ車用鉛蓄電池よりも大幅に優れた寿命特性を示した。

(7) 優れた寿命性能により、2013 年 4 月からアイドリングストップ車向けに、補修市場で液式キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池（UltraBattery）の販売を開始した。更に、国内大手自動車メーカーにも採用され、2013 年 11 月から新車への搭載が開始された。

以上のように、正極格子に C21 合金を用いることにより、キャパシタハイブリッド型として長寿命化した負極に相当する長寿命な正極を提供することが可能となり、C21 合金がキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の驚異的な寿命性能の実現に必要不可欠であることが明らかとなった。





## 第 7 章 結 論

自動車用鉛蓄電池の正極格子合金は、1980 年代にメンテナンスフリー性の向上に端を発して Pb-Sb-As 合金から Pb-Ca-Sn 合金に切り替わった。更に、1990 年代に入り、北米を中心とした自動車のエンジンルーム内の高温・過充電環境における耐久性への強い要請から、米国で微量の Ag の添加による Pb-Ca-Sn 合金の改良が飛躍的に進み<sup>13),14)</sup>、欧米で普及した。しかし、欧米で一般的に行なわれている乾式精練では Ag の除去が難しく、再生鉛にとって不純物である Ag の濃度が上昇して工業規格を越え、電池性能への影響が懸念されている。また、1990 年代後半から、高価な Ag に代わる添加元素として Ba が検討されたが<sup>15),16)</sup>、耐食性と機械的特性の両立がなされず、実用化には至らなかった。その後、1999 年 10 月から我々は鉛精練メーカーと共同で開発を行い、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金 (C21 合金) を実用化し<sup>6),7)</sup>、2002 年 10 月発売のゴールドシリーズ以来 10 年以上にわたり当社最上位機種に採用されている。また、知的財産権を確立し<sup>17)-20)</sup>、海外の大手鉛蓄電池メーカーなどにライセンス供与を行なっている。これは、C21 合金が優れた耐食性と耐グロース性を併せ持ち、国内のみならず、北米を始めアジアなどの高温地域における自動車の厳しい要求に応えられるためである。しかしながら、Ba が添加された Pb-Ca-Sn 合金では、Ba の添加が Pb-Ca-Sn 合金の機械的性質や電気化学的特性に及ぼす影響について不明な点が多い。更には、Ba 添加による Pb-Ca-Sn 合金の強化機構が明らかになっていない。

そこで本研究は、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の優れた耐食性と耐グロース性の発現理由を、時効硬化による機械的特性の変化と電子顕微鏡を用いた微細組織の観察による強化機構の検討、並びに電気化学的測定による耐食性の検討から明らかにするとともに、自動車用鉛蓄電池の正極格子に応用して、性能と耐久性を確認することを目的として行なった。更に本研究は、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金を、アイドリングストップ車やマイクロ・ハイブリッド車用鉛蓄電池の性能を格段に向上するキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の正極格子に応用して、その有効性を明らかにすることも目的として行なった。

## 7.1（第2章）Pb-Ca-Sn合金の機械的性質に及ぼすBa添加の影響

本章では、Pb-Ca-Sn合金の時効硬化挙動に及ぼすBa添加の影響についてBa添加Pb-Ca-Sn合金（C21合金）とPb-Ca-Sn合金（C7'合金）を用いて系統的な実験を行い、以下のことを明らかにした。

- （1）C21、C7'合金の最適な溶体化処理温度は533 Kであった。
- （2）自然時効処理を施すと、C21合金はC7'合金よりも硬化の立ち上がりが高く高い最大硬さを示した。
- （3）C21合金は、人工時効に先立つ自然時効の有無や処理時間が、その後の人工時効における硬化挙動に影響を及ぼすことを見出した。この現象は、自然時効で準安定相の析出物が生成し、これが人工時効における中間相や安定相である析出物の核として作用するためと考えられる。
- （4）C21合金は、二段時効処理を施すと自然時効処理の保持時間が長い試料ほど最大硬さが高くなった。これは、二段時効処理の一段目で析出物が均一に分散し、二段目でこれらを核として成長し、微細な析出物が均一に分散したため硬さが上昇したと考えられる。
- （5）TEM観察の結果、結晶粒内全面に微細な析出物が均一に分散しており、析出物の粒径は約6 nmであることが明らかとなった。これは準安定相析出物と考えられる。
- （6）超微小硬度測定の結果、全ての条件においてC21、C7'合金ともに結晶粒界の硬さが最も低いことが確認できた。つまり、析出物は結晶粒界よりも結晶粒内に優先的に生成されると考えられる。

## 7.2（第3章）Ba添加Pb-Ca-Sn合金の機械的性質に及ぼす 圧延の影響

本章では、冷間圧延されたBa添加鉛合金の機械的性質について系統的な実験を行い、以下のことを明らかにした。また、温間圧延されたBa添加鉛合金についても同様の実験を行った。

- （1）冷間圧延したC21合金は、圧下率40%では引張強さが向上するが、圧下率が60%に達すると引張強さは飽和又は低下傾向となり、90%では著しく低下することが明らかとなった。

(2) 鋳造まま材と冷間圧延材の時効硬化挙動も、引張強さと同様、圧下率が 40%を越えると、また時効温度が高いほど最大硬さは低下した。

(3) 温間圧延された C21 及び C7'合金は時効処理を施すことにより、冷間圧延材と比較して著しい硬さの上昇が見られた。

(4) 温間圧延された C21 合金は、冷間圧延材に対し引張強さがわずかに増加し、伸びも増加したが、硬さの増加ほど顕著ではなかった。一方、温間圧延された C7'合金は、引張強さの増加が C21 合金よりも大きかった。

(5) C21 及び C7'合金の冷間圧延材、溶体化処理材および温間圧延材について X 線回折により圧延および再結晶集合組織の形成について検討した。冷間圧延した C21 合金は圧下率の変化により (220) 面の存在量が増加し、圧延集合組織の形成が示唆された。一方、溶体化処理材では C21 合金と C7'合金における (220) 面の存在量の増加が認められ、再結晶集合組織の形成が示唆された。また、温間圧延した C21 合金でも (220) 面の存在量の増加が認められ、圧延集合組織の形成が示唆された。

### 7.3 (第 4 章) Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の電子顕微鏡を用いた微細組織観察による強化機構の検討

本章では、電子顕微鏡を用いた微細組織観察により得られた結果から、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金 (C21 合金) の強化機構と圧延による特性変化の原因を明らかにした。

(1) C21 合金では Ba の添加が析出物の生成を促進するとともに、Pb、Ca、Sn、Ba 元素で構成された析出物がマトリクス中に均一に分散していることが分かった。

(2) C21 合金は Ba 系の微細な析出物が均一に分散し転位の運動を妨げる典型的な分散強化型合金であり、この分散強化により優れた機械的特性を示すことが明らかとなった。

(3) C21 合金は析出物により転位の運動が妨げられ、結晶粒内に転位が堆積するために表面や粒界における原子の配列に乱れが生じにくく、耐食性に良い影響を与えることが予想される。

(4) C21 合金の過飽和固溶体に自然時効処理を施した試料では、結晶粒内に約 6 nm の微細な析出物が均一に分散していることが確認できた。この析出物は電子線の照射に対して不安定であり、また母相と非整合であると考えられることから、C21 合金で

は、自然時効により準安定な析出相が析出すると推察される。

(5) 圧下率 40 %の圧延まま材では、転位同士が絡み合いセル組織を形成していることが明らかとなり、このセル組織の形成による結晶粒微細化強化により機械的特性が向上したと考えられる。

(6) 圧下率 90 %の強圧延を施した試料では、転位を含まない微細な動的再結晶組織と同時に過時効によると見られる粗大な析出物も観察され、これらが影響して強度が低下したと考えられる。

## 7.4 (第 5 章) Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の電気化学的特性と自動車用従来型鉛蓄電池による評価

本章では、C21 合金の電気化学的性質と製造プロセスや電池の使用中に起こる現象を模擬した機械的性質を評価した。また C21 合金を自動車用従来型鉛蓄電池の正極格子に適用して実験室における試験で電池の耐久性を評価するとともに、実車試験により実用的な耐久性を評価し、C21 合金の有効性を明らかにした。

(1) 電気化学的性質と製造プロセスや電池の使用中に起こる現象を模擬した機械的性質を評価し、C21 合金は高温環境下で、優れた耐食性と耐グロース性を有することが明らかとなった。

(2) JIS 軽負荷寿命試験において、従来合金と比べ寿命を約 2 倍に向上できることが分かった。

(3) タクシー実車試験（横浜、タイ・バンコク）により、実使用条件でも優れた耐食性と耐グロース性が実証され、高温地域における優位性が明らかとなった。

(4) 欧米で普及している Ag 添加合金より耐久性に勝るとともに、リサイクルにおいても Ag などの不純物元素の蓄積を起こさないため、地球環境保護の観点にも合致している。

(5) C21 合金と二段時効処理に関する知的財産権を確立し、海外大手メーカーにライセンスを供与した。

(6) C21 合金は、当社最高級製品であるフラッグシップモデルに採用され、販売に寄与している。

## 7.5（第 6 章）Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の自動車用キャパシタ ハイブリッド型鉛蓄電池への応用

本章では正極格子に C21 合金を用いたプロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池を作製し、実験室における評価試験と、ハイブリッド車による実車試験を行い、その驚異的な寿命性能には C21 合金を正極格子に用いたことが大きく寄与していることを明らかにした。

(1) プロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は、初期性能試験から VRLA と同等若しくはそれ以上の性能を示す。特に入力及び出力特性では、PSOC 用途に適した特性を有することが分かった。

(2) プロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は PSOC 条件のサイクル寿命特性を向上させる。特にミディアムハイブリッド車を模擬した EUCAR パワーアシストプロファイルや RHOLAB プロファイルにおけるサイクル寿命性能は、従来の VRLA と比較し 4 倍以上の寿命延長効果を示した。

(3) 144 V モジュール試験において、プロトタイプ・キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池はモジュール目標の 7 倍以上の 140 万サイクルを達成し、また、従来の VRLA と比較してサイクル試験中の各電池の電圧ばらつきを小さく抑えられることが分かった。

(4) ホンダ・インサイト HEV のフィールド実車試験で、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は、回生ブレーキからの充電受入性が非常に優れていた。

(5) ホンダ・インサイト実車走行において、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池は Ni-MH 電池と同等の性能を示した。また、目標の 10 万マイル(約 16 万 km)の走行を均等充電することなく達成した。

(6) アイドリングストップ車用液式鉛蓄電池をベースに D23 サイズ液式キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池を製造した。この電池は PSOC 条件下の寿命試験において、従来液式鉛蓄電池やアイドリングストップ車用鉛蓄電池よりも大幅に優れた寿命特性を示した。

(7) 優れた寿命性能により、2013 年 4 月からアイドリングストップ車向けに、補修市場で液式キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池（UltraBattery）の販売を開始した。更に、国内大手自動車メーカーにも採用され、2013 年 11 月から新車への搭載が開始された。

以上のように、正極格子に C21 合金を用いることにより、キャパシタハイブリッド型として長寿命化した負極に相当する長寿命な正極を提供することが可能となり、C21 合金がキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池の驚異的な寿命性能の実現に必要な不可欠であることが明らかとなった。

## 参考文献

- 1) 電気学会・42V 電源化調査専門委員会編：「自動車電源の 42V 化技術」、オーム社(2003)
- 2) 電気学会・自動車用電源システムマネジメント調査専門委員会編：「自動車用電源システムマネジメント技術」 (2008)
- 3) 電池便覧編集委員会編：「電池便覧」、丸善 (2001)
- 4) D. Berndt, Maintenance-Free Batteries, 3<sup>rd</sup> Edition, Research Studies Press, England (2003)
- 5) 日本電池株式会社編：「最新 実用二次電池」、日刊工業新聞社 (1995)
- 6) J. Furukawa, Y. Nehyo, S. Shiga, J. Power Sources, 133, 25 (2004)
- 7) 根兵靖之、尾崎正則、本間徳則、古川淳、新妻滋、FB テクニカルニュース、No. 59, 8 (2003)
- 8) J. Furukawa, Y. Nehyo, S. Shiga, 12<sup>th</sup> Asian Battery Conference, Shanghai (2007)
- 9) 竹島修平、小浦方智樹、松本健之、清水博文、矢吹修一、FB テクニカルニュース、No. 60, 13 (2004)
- 10) G. Fraser-Bell, R. D. Prengaman, 9<sup>th</sup> Advanced Automotive Battery and EC Capacitor Conference, Long Beach (2009)
- 11) 高田利通、門馬大輔、古川淳、FB テクニカルニュース、No. 62, 15 (2006)
- 12) 高田利通、古川淳、FB テクニカルニュース、No. 64, 43 (2008)
- 13) R. D. Prengaman, J. Power Sources, 78, 123 (1999)
- 14) 特許、GNB 社、US 5,298,350、Mar 17 (1992)
- 15) E. Jullian, L. Albert, J. L. Caillere, J. Power Sources, 116, P.185-192 (2003)
- 16) 特許、Metal Europe 社、US 6,267,923、EP 956,370、Feb 16 (1996)
- 17) 特許、古河電池：古川淳、根兵靖之、東邦亜鉛：森豊、平城智博、特許第 3,987,370 (2007 年 7 月 20 日)、(米国特許第 7,862,931、欧州特許第 1,496,556、韓国特許第 266,624、豪州特許第 2003227501、中国特許第 ZL03,800,705)
- 18) 特許、古河電池：古川淳、根兵靖之、特許第 4160856 (2008 年 7 月 25 日)
- 19) 特許、古河電池：古川淳、松下和男、横山努、特許第 5207708 (2013 年 3 月 1 日)
- 20) 特許、古河電池：古川淳、松下和男、特許第 5322423 (2013 年 7 月 26 日)
- 21) R. David Prengaman, J. Power Sources, 95, 224 (2001)



- 22) S. Fouache, A. Chabrol, G. Fossati, M. Bassini, M. J. Sainz, L. Atkins, J. Power Sources, 78, 12 (1999)
- 23) Z.W. Chen, J. B. See, W. F. Gillian, D. M. Rice, J. Power Sources, 42, 35 (1993)
- 24) H. Tsubakino, A. Yamamoto, R. Nozato, Materials Characterization, 30, 217 (1993)
- 25) H. Tsubakino, M. Tagami, S. Ioku, A. Yamamoto, Metallurgical and Materials Transactions A, 27A, 1675 (1996)
- 26) A. Maitre, G. Bourguignon, J. M. Fiorani, J. Steinmetz, J. Ghanbaja, P. Lailier, Materials Science and Engineering A340, 103 (2003)
- 27) M. Dehmas, A. Maitre, J. B. Richir, P. Archambault, J. Power Sources, 159, 721 (2006)
- 28) L. Muras, P. R. Munroe, S. Blairs, P. Krauklis, Z. W. Chen, J. B. See, J. Power Sources, 55, 119 (1995)
- 29) H. Tsubakino, R. Nozato, Y. Satoh, Z. Metallkde., 81, 490 (1990)
- 30) H. Tsubakino, R. Nozato, A. Yamamoto, Z. Metallkd., 84, 29 (1993)
- 31) A. Maitre, G. Bourguignon, J. M. Fiorani, J. Ghanbaja, J. Steinmetz, Materials Science and Engineering A358, 233 (2003)
- 32) 椿野晴繁、野里僚一、山本厚之、姫路工業大学工学部研究報告 No.44、125 (1991)
- 33) 幸田成康監修、合金の析出 第2刷、丸善、p.404 (1976)
- 34) 特許、St. Joe 社、USP 3,953,244 Apr. 27 (1976)
- 35) Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. on lead, 27-71, Madrid (1980)
- 36) R. David Prengaman, J. Power Sources, 67, 267 (1997)
- 37) J. P. Hilger, A. Boulahrouf, J. Hertz, J. L. Caillerie, Lead Battery Power 90s, 14-23 (1988)
- 38) J. P. Hilger, J. Power Sources, 72, 184 (1998)
- 39) R. Miraglio, L. Albert, A. El Ghachcham, J. Steinmertz, J.P. Hilger, J. Power Sources, 53, 53 (1995)
- 40) 松尾宗次、まてりあ、46 (4) 284 (2007)
- 41) 竹島正博、金子純一、菅又信、青木顕一郎、軽金属、30 (10) 574 (1980)
- 42) 新井浩三、鈴木崇生、軽金属、31 (5) 334 (1981)
- 43) 松尾宗次、まてりあ、46 (5) 342 (2007)

- 44) 日本金属学会：金属便覧、丸善株式会社、p.278、p.617 (1995)
- 45) 須藤一、田村今男、西澤泰二、金属組織学 第5刷、丸善、137 (1980)
- 46) 幸田成康監修、合金の析出 第2刷、丸善、223 (1976)
- 47) Heinz Borchera, Herbert Assmann, Z.Metallkde, 69, 43 (1978)
- 48) R. David Prengaman, Proc. 7<sup>th</sup> Int. Lead Conf. on Lead, 34, Madrid (1980)
- 49) G. Bourguignon, A. Maitre, E. Rocca, J. Steinmetz, L. Torcheux, J.Power Sources, 72, 184 (1988)
- 50) 古川淳、安野拓也、FB テクニカルニュース、No.60、3 (2004)
- 51) 古川淳、安野拓也、FB テクニカルニュース、No.64、49 (2008)
- 52) I. Mukaitani, H. Tsubakino, L. Liu, A. Yamamoto, S. Fukumoto, J. Power Sources, 158, 897 (2006)
- 53) M. F. Ashby and D. R. H. Jones, “Engineering Materials I”, 2<sup>nd</sup> edition, Butterworth-Heinemann, 173 (1996)
- 54) 大塚正久、FB テクニカルニュース、No.59、1 (2003)
- 55) M. W. Stevenson, J. E. Manders, S. Eckfeld, R. D. Prengaman, J. Power Sources, 107, p.146-154 (2002)
- 56) R. D. Prengaman, Battery Council International 115<sup>th</sup> Convention, ”Silver in the Lead Recycling Stream”, (2003)
- 57) A. T. Kuhn, “The Electrochemistry of Lead”, Academic Press, London, 347 (1979)
- 58) 緒方有二、F B テクニカルニュース、No.58, 58 (2002)
- 59) 曾我部幸蔵、古川淳、F B テクニカルニュース、No.58, 14 (2002)
- 60) M. Anderman, 6<sup>th</sup> Advanced Automotive Battery Conf., Baltimore (2006)
- 61) J. Furukawa, S. Takeshima, M. Ozaki, S. Shiga, 4<sup>th</sup> Advanced Automotive Battery Conf., San Francisco (2004)
- 62) 坂本光、古川淳、F B テクニカルニュース、No.59, 22 (2003)
- 63) H. Ollhauser, 6<sup>th</sup> Advanced Automotive Battery Conf., Baltimore (2006)
- 64) A. Schwake, 2<sup>nd</sup> Int. Symp. Large Ultracapacitor (EDLC) Technology and Application, Baltimore (2006)
- 65) 田村英雄監修、大容量電気二重層キャパシタの最前線、第1刷、エヌ・ティー・エス (2002)

- 66) B.E. Conway、電気化学キャパシタ、第1刷、エヌ・ティー・エス (2001)
- 67) 特許、古河電池：古川淳、坂本光、特許第4364460 (2009年8月28日)
- 68) 特許、CSIRO、USP 7,923,151 Apr. 12 (2011)
- 69) L. T. Lam, N. P. Haigh, O. V. Lim, R. Louey, C. G. Phyland, D. G. Vella, L. H. Vu, J. Furukawa, T. Takada, D. Monma, T. Kano, 2<sup>nd</sup> Int. Symp. Large Ultracapacitor (EDLC) Technology and Application, Baltimore (2006)
- 70) L. T. Lam, R. Louey, J. Power Sources, 158, 1140 (2006)
- 71) L. T. Lam, R. Louey, N. P. Haigh, O. V. Lim, D. G. Vella, C. G. Phyland, L. H. Vu, J. Furukawa, T. Takada, D. Monma, T. Kano, J. Power Sources, 174, 16 (2007)
- 72) A. Cooper, J. Furukawa, L. Lam, M. Kellaway, J. Power Sources, 188, 642 (2009)
- 73) J. Furukawa, T. Takada, D. Monma, L. T. Lam, J. Power Sources, 195, 1241 (2010)
- 74) 古川淳、高田利通、加納哲也、門馬大輔、L. T. Lam、N. P. Haigh、O. V. Lim、R. Louey、C. G. Phyland、D. G. Vella、L. H. Vu、FBテクニカルニュース、No.62, 10 (2006).
- 75) 門馬大輔、高田利通、古川淳、L. T. Lam、N. P. Haigh、O. V. Lim、R. Louey、C. G. Phyland、D. G. Vella、L. H. Vu、FBテクニカルニュース、No.63, 7 (2007)
- 76) 赤阪有一、坂本光、高田利通、門馬大輔、土橋朗、横山努、増田洋輔、中島秀仁、柴田智史、古川淳、L. T. Lam、N. P. Haigh、O. V. Lim、R. Louey、C. G. Phyland、D. G. Vella、L. H. Vu、FBテクニカルニュース、No.64, 38 (2008)
- 77) T. Noda, K. Hata, K. Yamanaka, M. Tsubota, 9<sup>th</sup> Asian Battery Conference, Bali, Indonesia (2001)
- 78) F. Trinidad, C. Gimeno, J. Gutierrez, R. Ruiz, J. Valenciano, J. Power Sources, 116, 128 (2003)

## 関連論文

### 【刊行論文（欧文）】

(1) J. Furukawa, T. Takada, D. Monma, L. T. Lam, J. Power Sources, 195, 1241-1245 (2010), Further demonstration of the VRLA-type UltraBattery under medium-HEV duty and development of the flooded-type UltraBattery for micro-HEV applications

(2) J. Furukawa, T. Takada, T. Mangahara, L. T. Lam, ECS Transactions, 16 (34) 27-34 (2009), Development of the flooded-type UltraBattery for micro-HEV applications

(3) A. Cooper, J. Furukawa, L. Lam, M. Kellaway, J. Power Sources, 188, 642-649 (2009), The UltraBattery-A new battery design for a new beginning in hybrid electric vehicle energy storage

(4) L. T. Lam, R. Louey, N. P. Haigh, O. V. Lim, D. G. Vella, C. G. Phylard, L. H. Vu, J. Furukawa, T. Takada, D. Monma, T. Kano, J. Power Sources, 174, 16-29 (2007), VRLA Ultrabattery for high-rate partial-state-of-charge operation

(5) J. Furukawa, Y. Nehyo, S. Shiga J. Power Sources, 133, 25 (2004) Development of new positive-grid alloy and its application to long-life batteries for automotive industry

### 【刊行論文（和文）】

(1) 古川 淳、Lan T Lam Electrochemistry, 77 (6) 481-485 (2009), キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池「ウルトラバッテリー」の開発

## 【著書】

(1) J. Furukawa, Encyclopedia of Automotive Engineering, Editor: D. Crolla, D. Foster and T. Kobayashi, John Wiley & Sons; (印刷中), Battery

(2) 古川淳、自動車技術ハンドブック「設計 (EV・ハイブリッド) 編」2011 年 3 月、自動車技術ハンドブック編集委員会編、第 2 章、電池・キャパシタ 2.1 鉛蓄電池 (36 V、12 V)、P.61-70

(3) L. T. Lam, J. Furukawa Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Editor: J. Garche, Elsevier; 2009, Vol. 4, pp. 755-763. Battery - Supercap Hybrid (UltraBattery™)

## 【国際会議発表】

(1) J. Furukawa, Proc. 15th Asia Battery Conference, September 2013, Singapore, Development of the UltraBattery for Micro-HEV Applications

(2) H. Yoshida , M. Miura , W. Tezuka , J. Furukawa, Proc. 13th European Lead Battery Conference, September 2012, Paris, The UltraBattery for smart-grid applications

(3) M. Miura, Y.Ogino, H. Yoshida, W. Tezuka, J. Furukawa, Proc. 6th International Renewable Energy Storage Conference and Exhibition, November 2011, Berlin, The stationary UltraBattery™ for smart grid applications

(4) J. Furukawa, L.T. Lam, Proc. 14th Asia Battery Conference, September 2011, Hyderabad, Further Demonstrations of the Flooded-type UltraBattery under Micro-HEV Duty

(5) J. Furukawa, L. T. Lam, Proc. 2nd Int. Advanced Automotive Battery

Conference in Europe, June 2011, Mainz, Further demonstrations of the flooded-type UltraBattery under micro-HEV duty

(6) J. Furukawa, H. Sakamoto, T. Takada Proc. Advanced Battery Development for Automotive and Utility Applications and their Electric Power Grid Integration, March 2011, Aachen, Development of the improved valve-regulated and flooded lead acid battery for ISS applications

(7) J. Furukawa, M. Miura, H. Yoshida, W. Tezuka, L. T. Lam, Proc. 12th European Lead Battery Conference, Sept. 2010, Istanbul, Development of the stationary UltraBattery for smart grid applications

(8) J. Furukawa, T. Takada, H. Sakamoto, L. T. Lam, T. Sugimura, E. Sato, M. Tsuyuki, Proc. 9th Advanced Automotive Battery and EC Capacitor Conference, June 2009, Long Beach, Development of the flooded-type UltraBattery and battery sensor for micro-HEV applications

(9) J. Furukawa, T. Takada, D. Monma, L. T. Lam, Proc. Advanced Battery Technology for Automobiles and their Electric Power Grid Integration, January 2009, Essen, The UltraBattery-A vital HEV energy storage device

(10) J. Furukawa, T. Takada, D. Monma, L. T. Lam, Proc. 11th European Lead Battery Conference, Sept. 2008, Warsaw, Development of the Flooded-type UltraBattery for Micro-HEV Applications

(11) J. Furukawa, T. Takada, Proc. 12th Asia Battery Conference, September 2007, Shanghai, Development of lead-acid battery for idling-stop application

(12) J. Furukawa, Y. Nehyo, M. Ozaki, S. Takeshima, S. Shiga, Proc. 4th International Lead Battery Fair, June 2004, Beijing, Development of new lead

alloy for positive grids

(13) J. Furukawa, S. Takeshima, M. Ozaki, S. Shiga, Proc. 4th Int. Advanced Automotive Battery Conference, June 2004, San Francisco, Current advancement of lead-acid technology for automotive industry

(14) J. Furukawa, Y. Nehyo, 10th Asian Battery Conference, abstract 1.4, Sept. 2003, Bangkok, Development of new positive-grid alloy and its application to long-life batteries for automotive industry

(15) J. Furukawa, H. Sakamoto, H. Iizuka, H. Sho, K. Mashimo, Proc. 2nd Int. Advanced Automotive Battery Conference, Feb. 2002, Las Vegas, Development of 36V VRLA battery and thermal management

## 【国内会議発表】

(1) 古川 淳 第4回国際二次電池展専門技術セミナー予稿集(講師)、2013年3月、東京、マイクロハイブリッド車用鉛蓄電池の技術動向

(2) 藤田幸雄、古川淳、天野雅彦、大越哲郎 電気学会 自動車研究会資料、VT-12-001、2012年2月、自動車用鉛電池の技術動向

(3) 荻野 由涼、三浦 優、吉田 英明、手塚 渉、古川 淳、L. T. Lam、電気化学会第52回電池討論会要旨集、2011年10月、東京、スマートグリッド用ウルトラバッテリーの開発(2)

(4) 赤阪有一、横山努、高田利通、本間徳則、古川淳、L. T. Lam、電気化学会第52回電池討論会要旨集、2011年10月、東京、マイクロハイブリッド車用ウルトラバッテリーの開発

(5) 手塚渉、三浦優、吉田英明、柴田智史、古川淳、L. T. Lam、電気化学会第 51 回電池討論会要旨集、2010 年 11 月、名古屋 スマートグリッド用ウルトラバッテリーの開発

(6) 坂本光、古川淳、ほか、電気化学会第 51 回電池討論会要旨集、2010 年 11 月、名古屋、アイドリングストップ車用制御弁式鉛蓄電池の開発

(7) 深田隆文、古川淳、電気学会、自動車研究会資料、VT-10-005、2010 年 2 月、充電、給電の技術動向

(8) 手塚渉、古川淳、ほか、電気化学会第 50 回電池討論会要旨集、2009 年 11 月、京都、サイクルサービス用超長寿命制御弁式鉛蓄電池の開発と風力併設蓄電システムでの運用

(9) 川口祐太郎、坂本直道、安野拓也、古川淳、電気化学会第 50 回電池討論会要旨集、2009 年 11 月、京都、冷間圧延された Ba 添加鉛合金の機械的特性に及ぼす微細組織の影響

(10) 古川淳、L. T. Lam、第 17 回バッテリー技術シンポジウム予稿集（招待講演）、2009 年 4 月、幕張、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池「ウルトラバッテリー」の開発

(11) 古川淳、高田利通、門馬大輔、L. T. Lam、電気化学会第 76 回大会要旨集（受賞記念講演）、2009 年 3 月、京都、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池「ウルトラバッテリー」の開発

(12) 高田利通、古川淳、電気化学会第 49 回電池討論会要旨集、2008 年 11 月、堺、アイドリングストップ車用鉛蓄電池の開発

(13) 古川淳、L. T. Lam、電気化学会第 65 回新電池構想部会要旨集（招待講演）、



2008 年 4 月、新橋、    キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池「ウルトラバッテリー」  
がつくる新展開

(14) 古川淳、高田利通、門馬大輔、L. T. Lam、電気学会    自動車研究会資料、VT-08-18、  
2008 年 12 月、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池「ウルトラバッテリー」の開発

(15) 古川淳、杉村竹三、電気学会    自動車研究会資料、VT-08-9、2008 年 2 月、自  
動車用鉛蓄電池の状態検知技術

(16) 古川淳、高田利通、門馬大輔、L. T. Lam、電気化学会第 74 回大会要旨集  
(特別講演)、2007 年 3 月、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池「ウルトラバッテリー」  
の開発

## 【関連特許】

(1) L. T. Lam、J. Furukawa、豪州特許第 2008229650、Optimized energy storage  
device

(2) L. T. Lam、J. Furukawa、豪州特許第 2007332149、Improved energy storage  
device

(3) 古川    淳、松下    和男、特許第 5322423、鉛電池用鉛基合金基板の製造方法

(4) 古川    淳、松下    和男、横山    努、特許第 5207708、鉛電池用鉛基合金基板の  
製造方法

(5) 古川淳、根兵靖之、特許第 4160856、鉛蓄電池用鉛基板およびこれを用いた鉛  
蓄電池

(6) 古川淳、根兵靖之、森豊、平城智博、特許第 3,987,370 (米国特許第 7,862,931、

欧州特許第 1,496,556、韓国特許第 266,624、豪州特許第 2003227501、中国特許第 ZL03,800,705)、鉛蓄電池用正極板及びこれを用いた鉛蓄電池

## 【その他の業績】

(1) 古川淳ほか（共同執筆）、電気学会技術報告書、第 1268 号、2012 年 11 月、電気学会、産業応用部門、自動車技術委員会、自動車用電力マネジメント調査専門委員会編、自動車用電力マネジメント技術

(2) 吉田英明、古川淳、L. T. Lam、ほか、FB テクニカルニュース、No.68、3 (2012)、据置用ウルトラバッテリーの開発と北九州コミュニティ創造事業参画

(3) 中島秀仁、古川淳、L. T. Lam、ほか、FB テクニカルニュース、No.68、16 (2012)、制御弁式マイクロ HEV 用ウルトラバッテリーの開発

(4) 川口祐太郎、古川淳、安野拓也、神山諒、FB テクニカルニュース、No.68、21 (2012)、正極格子用 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の時効硬化挙動（第 3 報）

(5) 横山努、古川淳、L. T. Lam、ほか、FB テクニカルニュース、No.67、10 (2011)、マイクロハイブリッド車用ウルトラバッテリーの開発

(6) 川口祐太郎、古川淳、安野拓也、吉田大祐、FB テクニカルニュース、No.67、16 (2011)、正極格子用 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の時効硬化挙動（第 2 報）

(7) 三浦優、古川淳、L. T. Lam、ほか、FB テクニカルニュース、No.66、11 (2011)、スマートグリッド用ウルトラバッテリーの開発

(8) 坂本光、古川淳、ほか、FB テクニカルニュース、No.66、17 (2011)、アイドリングストップ車用制御弁式鉛蓄電池の開発

(9) 古川淳ほか（共同執筆）、電気学会技術報告書、第 1202 号、2010 年 10 月、電

気学会、産業応用部門、自動車技術委員会、自動車用電源統合システム調査専門委員会編、自動車用電源統合システム技術

(10) 手塚渉、古川淳、ほか、FB テクニカルニュース、No.65、22 (2009)、長寿命制御弁式鉛蓄電池の開発と風力併設蓄電システムへの適用

(11) 古川淳ほか (共同執筆)、電気学会技術報告書、第 1121 号、2008 年 7 月、電気学会、産業応用部門、自動車技術委員会、自動車用電源システムマネジメント調査専門委員会編、自動車用電源システムマネジメント技術

(12) 赤坂有一、古川淳、L. T. Lam ほか、FB テクニカルニュース、No.64、38 (2008)、ウルトラバッテリーの開発 第 3 報

(13) 高田利通、古川淳、FB テクニカルニュース、No.64、43 (2008)、アイドリングストップ車用鉛蓄電池の開発 第 2 報

(14) 古川淳、安野拓也、FB テクニカルニュース、No.64、49 (2008)、冷間圧延された正極格子用 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の微細組織観察による再結晶挙動の検討

(15) 中野憲次、竹島修平、古川淳、古河電工時報、第 120 号 (平成 19 年 9 月) P.56、自動車用鉛蓄電池の技術動向

(16) K. Nakano, S. Takeshima, J. Furukawa, Furukawa Review, No.32 (2007) P.49, Technological Trends in Lead-Acid Battery for Automotive Applications

(17) 門馬大輔、古川淳、L. T. Lam ほか、FB テクニカルニュース、No.63、7 (2007)、ウルトラバッテリーの開発 第 2 報

(18) 古川淳、安野拓也、FB テクニカルニュース、No.63、14 (2007)、正極格子用 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の時効硬化挙動

(19) 古川淳、高田利通、L. T. Lam ほか、FB テクニカルニュース、No.62、10 (2006)、  
ウルトラバッテリーの開発

(20) 高田利通、門馬大輔、古川淳、FB テクニカルニュース、No.62、15 (2006)、  
アイドリングストップ車用鉛蓄電池の開発

(21) 古川淳、安野拓也、FB テクニカルニュース、No.60、3 (2004)、電子顕微鏡  
を用いた微細組織観察による正極格子用 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の強化機構の検討

(22) 古川淳、Material Stage, 4 (3), 43 (2004)、自動車電源 42 V 化に対応した 36 V  
制御弁式バッテリーの開発

(23) 根兵靖之、尾崎正則、本間徳則、古川淳、新妻滋、FB テクニカルニュース、  
No.59、8 (2003)、C-21 合金を用いた GOLD シリーズの開発

(24) 坂本光、古川淳、FB テクニカルニュース、No.59、22 (2003)、電気二重層キ  
ャパシタとの組み合わせによる鉛電池の性能改善の可能性ー簡易型バッテリーキャパ  
シタモジュール (BCM) についてー

(25) 古川淳、坂本光、飯塚博幸、FB テクニカルニュース、No.58、3 (2002)、42 V  
システム用 36 V-VRLA 電池とサーマルマネジメントの開発

(26) 曾我部幸蔵、古川淳、FB テクニカルニュース、No.58、14 (2002)、正極格子  
界面腐食層の劣化挙動について



## 謝 辞

本論文は、多くの方々によるご指導とご支援により完成することができました。ここに感謝の意を表します。

本研究に多大なるご支援を頂いた、Lan Trieu Lam 博士（元 CSIRO 上級主任研究員）に心から感謝します。

論文作成、学位取得に多大なるご指導を頂いた、警察庁 科学警察研究所 安野拓也博士（元いわき明星大学教授）、いわき明星大学 科学技術学部 東之弘教授に心から感謝します。

論文の審査並びにご指導を頂いた、首都大学東京大学院都市環境科学研究科 金村聖志教授、芝浦工業大学工学部材料工学科 栗林一彦教授、いわき明星大学 科学技術学部 中田芳幸教授、井上知泰教授、高三徳教授に深く感謝します。

学位取得に多大なるご支援を頂いた、古河電池株式会社 徳山勝敏社長、内海勝彦相談役（元社長）小野眞一取締役技術開発本部長、福原滋取締役経営戦略企画室長、渡壁雄一様（元常務取締役技術開発本部長）、故 志賀章二様（元専務取締役技術開発部長）に深く感謝します。また、研究に協力して頂いた、古河電池株式会社の同僚の皆様並びに元安野研究室の学生の皆様に深く感謝します。

そして、学位取得を常に応援して頂いた、松本修先生（青山学院大学名誉教授 元青山学院大学理工学部化学科教授）、神崎愷先生（元昭和薬科大学教授）に心から感謝します。

最後に、いつも暖かく励ましてくれた、妻 蘭子に心から感謝します。

2014 年 3 月

古河電池株式会社  
経営戦略企画室  
UB 事業化部  
古川 淳